This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

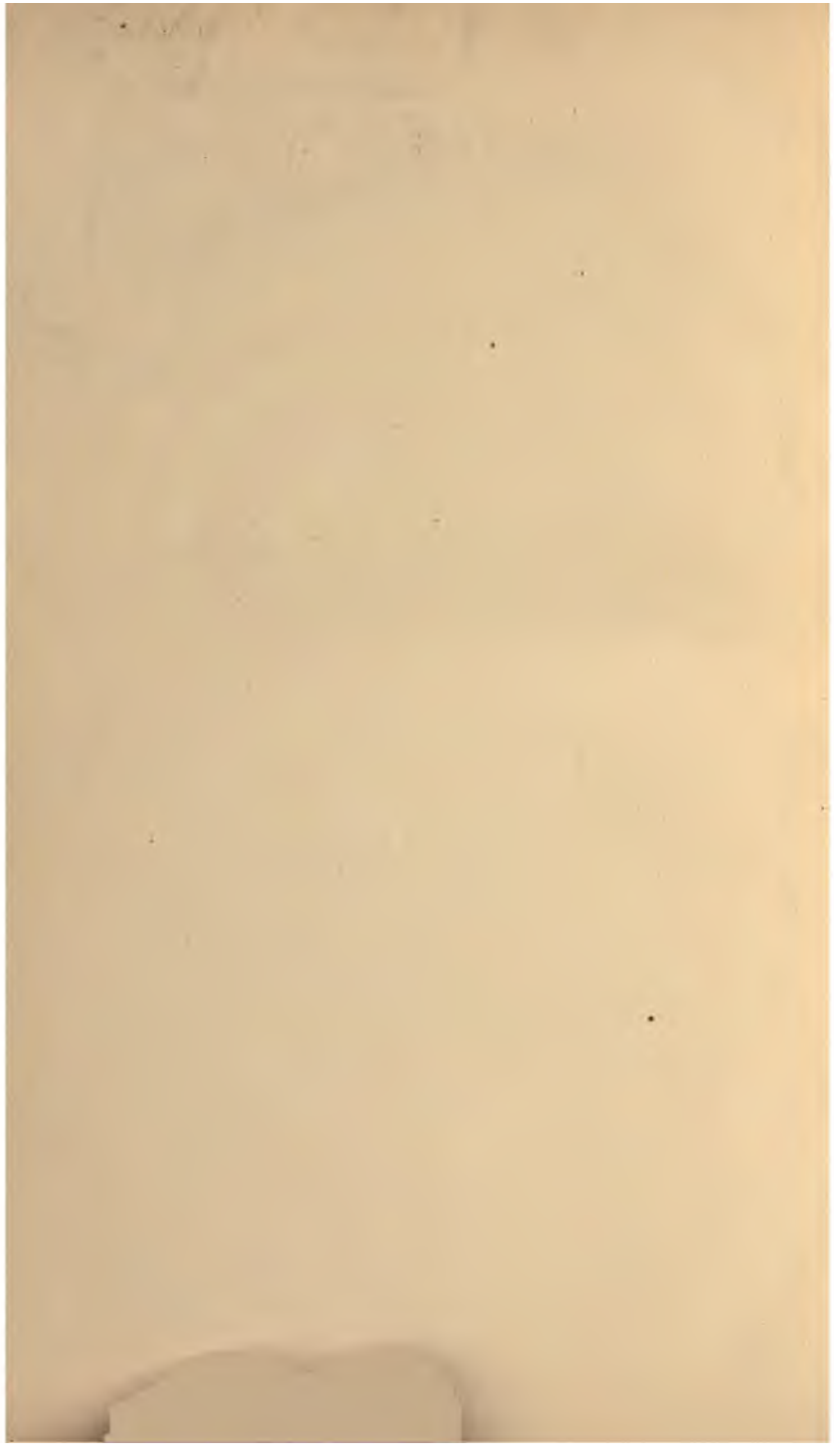
+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

3 3433 06272297 4

PAP
Annales



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1856.

PARIS.—IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
rue du Jardinet, n° 12.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, DE SENARMONT.

AVEC

UNE REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Publiés à l'étranger;

PAR MM. WURTZ ET VERDET.

TROISIÈME SÉRIE. — TOME XLVII.

PARIS,

VICTOR MASSON, LIBRAIRE,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 17.

IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER

RUE DU JARDINET, N° 12.

1856.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES SUR LES FLUORURES,

PAR M. E. FREMY.

PREMIER MÉMOIRE.

Il y a quelques années, un chimiste belge, M. Louyet, qu'une mort prématurée a enlevé à la science, annonçait à l'Académie plusieurs faits importants relatifs au fluor, à l'acide fluorhydrique et aux fluorures.

D'après M. Louyet, le fluorure de mercure décomposé à chaud dans des tubes de fluorure de calcium, par du chlore sec, donnait du fluor : l'acide fluorhydrique anhydre, préparé par une méthode que M. Louyet faisait connaître, n'exerçait plus d'action sur le verre ; d'après le même chimiste, l'équivalent du fluor déterminé par Berzelius n'était pas exact et devait être remplacé par un nombre nouveau.

Ayant eu l'occasion d'assister à quelques expériences faites par M. Louyet, et ne les ayant pas trouvées satisfaisantes, je me suis proposé de soumettre les faits qui avaient été annoncés par le chimiste belge à une vérification sérieuse.

Tel est le but des recherches que j'ai entreprises sur les fluorures. Prenant pour base de mon travail les faits annoncés par M. Louyet, on voit que je me trouvais ainsi

dans l'obligation d'examiner l'acide fluorhydrique anhydre, de faire une étude générale des fluorures afin de déterminer par des analyses nombreuses l'équivalent du fluor, et de rechercher si le radical des fluorures pouvait être réellement isolé par la méthode qui avait été décrite par M. Louyet.

Dans un pareil travail, dont les difficultés sont connues de tous les chimistes, et arrivant après des savants tels que Davy, Gay-Lussac, Berzelius, M. Thenard, je ne devais pas compter sur une de ces bonnes fortunes scientifiques qui pouvait me conduire immédiatement à la découverte du fluor ; mais je savais qu'une étude générale des fluorures présenterait, dans tous les cas, un intérêt véritable pour la science, parce qu'elle compléterait l'histoire d'une série de composés encore peu connus, elle détruirait probablement quelques erreurs accréditées, et ferait connaître la marche à suivre pour isoler le radical des fluorures. C'est cette pensée qui m'a constamment soutenu pendant le long travail dont je vais présenter les principaux résultats.

Acide fluorhydrique anhydre.

L'acide qui provient de la réaction de l'acide sulfurique sur le spath fluor contient toujours de l'eau, de l'acide sulfurique, de l'acide sulfureux, de l'acide hydrofluosilicique, etc. M. Louyet essayait de déshydrater cet acide en le soumettant à l'action de l'acide phosphorique anhydre : j'ai tout lieu de croire que l'acide obtenu par M. Louyet était impur, et que le gaz fumant et sans action sur le verre dont il est question dans le Mémoire du chimiste belge contenait une grande quantité de fluorure de silicium.

Après bien des essais infructueux, j'ai renoncé à purifier et à déshydrater l'acide fluorhydrique brut qui provient du traitement du spath fluor par l'acide sulfurique, et j'ai

dû chercher un autre mode de préparation de l'acide fluorhydrique anhydre.

Le procédé que je vais décrire m'a donné un résultat très-satisfaisant. Le corps qui sert de base à cette préparation est le *fluorhydrate de fluorure de potassium*.

J'obtiens ce sel avec une grande facilité en versant de l'acide fluorhydrique dans le fluorure neutre de potassium qui a été produit en saturant l'acide fluorhydrique par du carbonate de potasse; le fluorhydrate de fluorure, qui est peu soluble, cristallise immédiatement: dans ce cas, il n'est pas pur, et contient de l'hydrofluosilicate de potasse que l'on sépare au moyen de quelques cristallisations.

Le fluorhydrate de fluorure de potassium est desséché d'abord entre des doubles de papier non collé, ensuite sous le récipient de la machine pneumatique, puis à l'étuve: il peut servir alors à la préparation de l'acide fluorhydrique anhydre.

J'introduis le sel bien desséché dans une petite cornue en platine qui communique avec un récipient également en platine plongeant dans un mélange réfrigérant; avant de mettre le col de la cornue en rapport avec le récipient, j'ai le soin de chauffer fortement le sel placé dans la cornue afin de chasser les dernières traces d'humidité, et je ne recueille l'acide fluorhydrique que lorsqu'une partie du sel a été décomposée.

Les analyses que l'on doit à Berzelius avaient déjà démontré que le fluorhydrate de fluorure de potassium était anhydre, et qu'il était représenté par la formule

$$FlH, FlK;$$

les déterminations que je ferai connaître dans la suite de ce Mémoire sont venues confirmer celles de Berzelius: on comprend donc que le fluorhydrate de fluorure de potassium calciné dans un vase de platine puisse donner de

l'acide fluorhydrique pur et un résidu de fluorure de potassium également pur.

L'acide fluorhydrique anhydre obtenu par cette méthode est gazeux à la température ordinaire, mais condensable par un mélange de glace et de sel en un liquide très-fluide, agissant sur l'eau avec une grande énergie, et répandant à l'air des fumées blanches dont l'intensité ne peut être comparée qu'à celles du fluorure de bore.

Dans cet état, l'acide fluorhydrique anhydre attaque le verre rapidement : il diffère donc de celui qui a été décrit par M. Louyet.

J'ai obtenu encore l'acide fluorhydrique anhydre en décomposant dans un tube de platine du fluorure de plomb par de l'hydrogène pur et sec. L'acide obtenu par cette méthode présentait tous les caractères de celui qui provenait de la calcination du fluorhydrate de fluorure de potassium.

L'acide fluorhydrique chimiquement pur sera employé avec avantage dans plusieurs réactions chimiques. Ainsi, j'ai déjà reconnu qu'il convenait particulièrement à la préparation de l'eau oxygénée; dans son action sur le bioxyde de barium, il ne laisse pas, dans la liqueur, ces composés siliceux dont on ne peut éviter la présence lorsqu'on emploie l'acide fluorhydrique brut et qui s'opposent à la concentration de l'eau oxygénée.

Dans ce travail, j'ai toujours eu recours à l'acide fluorhydrique provenant de la calcination du fluorhydrate de fluorure de potassium pour préparer les sels que je destinais aux analyses : j'attribue en grande partie la netteté des résultats analytiques que j'ai obtenus à la pureté de l'acide que je faisais réagir sur les oxydes métalliques.

Constitution de l'acide fluorhydrique.

Lorsqu'on étudie avec soin les propriétés de l'acide fluorhydrique, il est impossible de ne pas reconnaître que cet acide tend plutôt à se rapprocher des oxacides que des hy-

dracides, et on comprend qu'il ait porté pendant longtemps le nom d'*acide fluorique*. Je ne connais, du reste, aucune expérience rigoureuse qui démontre, d'une part, que l'acide fluorhydrique n'est formé que de fluor et d'hydrogène, et, de l'autre, que le spath fluor est réellement un composé binaire ne contenant que du calcium et du fluor : il ne faut pas oublier que, dans ce composé, le calcium a seul été déterminé, et que le nombre 235,75, qui représente l'équivalent du fluor, pourrait exprimer les quantités de fluor, d'hydrogène et d'oxygène, contenues dans le spath fluor considéré comme un *fluate* ou comme un *fluorhydrate de chaux*. En un mot, la composition du spath fluor et celle de l'acide fluorhydrique sont soumises à toutes les incertitudes que présente toujours la constitution des corps composés dans lesquels un seul élément a été déterminé directement.

A défaut de démonstration rigoureuse que je crois impossible, j'ai voulu rechercher, au moins, de nouvelles analogies entre l'acide fluorhydrique et les autres hydracides, et comparer les fluorures avec les chlorures, bromures, iodures, etc.

On sait, d'abord, que le dégagement d'hydrogène que l'on constate dans la réaction d'un métal sur l'acide fluorhydrique ou sur un fluorhydrate de fluorure ne peut rien apprendre sur la constitution de ces composés.

Ainsi le fluorhydrate de fluorure de potassium, chauffé avec du zinc ou du fer, dégage de l'hydrogène ; mais cette réaction ne démontre pas que ce sel ait pour formule

$$H\,Fl, K\,Fl;$$

car le dégagement d'hydrogène aurait lieu de la même manière si le sel était représenté par les deux formules suivantes :

$$2\,(Fl\,O), KO, HO; \qquad H\,Fl, H\,Fl, KO.$$

Les mêmes considérations s'appliquent à la réaction des oxydes sur l'acide fluorhydrique ou sur les fluorures acides; la production de l'eau peut s'interpréter dans les deux hypothèses qui consistent à considérer l'acide retiré du spath fluor comme un hydracide ou bien comme un oxacide pouvant former, avec certaines bases, des sels acides et hydratés.

Les expériences analytiques ne permettant pas de résoudre directement les questions qui se rapportent à la constitution de l'acide fluorhydrique, je devais soumettre cet acide aux épreuves qui me paraissent caractériser les hydracides.

A ce point de vue, les deux expériences suivantes m'ont paru présenter quelque valeur :

1°. Les oxacides et les hydracides en dissolution dans l'eau éprouvent, sous l'influence d'un courant électrique, des décompositions différentes.

Dans le premier cas, l'eau qui tient en dissolution l'oxacide se décompose, mais, en général, les éléments qui constituent l'oxacide ne se séparent pas. Il n'en est pas de même pour l'hydracide : ainsi, quand on soumet à l'action de la pile une dissolution de gaz chlorhydrique, l'eau se décompose d'abord, mais ensuite les éléments de l'hydracide se séparent, et on recueille de l'hydrogène à un pôle, et, à l'autre, du chlore contenant toujours un peu d'acide hypochloreux.

J'ai fait passer un courant électrique très-énergique dans une dissolution concentrée de gaz fluorhydrique : l'eau a été d'abord décomposée, et ensuite le gaz fluorhydrique, résistant à l'action du courant électrique, s'est dégagé en produisant des vapeurs blanches très-épaisses.

2°. Certains oxydes formés par les métaux peu oxydables, tels que l'or, le platine, etc., agissent différemment sur les oxacides et sur les hydracides. Ainsi, les oxacides

ne se combinent, dans aucun cas, avec l'acide aurique ; tandis que les hydracides s'unissent immédiatement avec cet oxyde métallique.

J'ai soumis l'acide fluorhydrique à cette nouvelle épreuve, soit en faisant digérer de l'acide aurique avec de l'acide fluorhydrique concentré, soit en mettant les deux corps en présence à l'état naissant, c'est-à-dire en précipitant une dissolution de fluorure d'argent par du bichlorure d'or.

Dans ces deux cas, l'acide fluorhydrique s'est comporté comme un oxacide n'exerçant aucune action sur l'acide aurique.

Je suis loin de penser cependant que ces deux expériences démontrent que l'acide retiré du fluorure de calcium soit un oxacide ; elles prouvent seulement que cet acide ne se comporte pas dans ses principales réactions comme les hydracides ordinaires, et qu'en le considérant comme un composé de fluor et d'hydrogène, l'affinité réciproque de ces deux corps s'oppose aux phénomènes de décomposition qui caractérisent les autres acides formés par la combinaison d'un corps simple avec l'hydrogène.

Après avoir soumis inutilement l'acide fluorhydrique à toutes les expériences analytiques qui pouvaient jeter quelque jour sur sa constitution et démontrer si ce corps était réellement un hydracide ou bien un oxacide hydraté, j'ai été obligé de chercher à résoudre d'une manière détournée le problème que je ne pouvais pas aborder directement ; j'ai opéré alors sur les fluorures.

Les expériences que je vais décrire actuellement ont donc pour but de déterminer si l'acide fluorhydrique, en se combinant aux bases, forme des composés binaires ou bien des sels contenant de l'oxygène et de l'hydrogène, qui pourraient être alors des fluates ou des fluorhydrates.

Constitution des fluorures.

Je dois dire, d'abord, que tous les fluorures destinés à des analyses ou à des expériences précises ont été obtenus en faisant réagir sur les bases libres ou carbonatées de l'acide fluorhydrique pur, que j'ai toujours préparé en décomposant par la chaleur, dans un vase de platine, le fluorhydrate de fluorure de potassium.

Les fluorures insolubles n'ont jamais été produits, dans ce travail, par double décomposition, parce qu'ils ont une grande tendance à former des sels doubles, et se combinent avec les sels solubles employés dans leur préparation.

Pour préparer un fluorure insoluble comme le fluorure de barium ou le fluorure de plomb, je fais digérer, à une douce chaleur, les oxydes hydratés ou carbonatés dans un grand excès d'acide fluorhydrique pur : il se forme presque toujours, dans ce cas, des sels acides solubles ; j'évapore la liqueur jusqu'à ce qu'elle cristallise : le sel qui se dépose est, en général, un fluorhydrate de fluorure, qui est ramené à l'état de fluorure neutre par la calcination.

En produisant ainsi les principaux fluorures et en examinant leurs propriétés générales, j'ai reconnu que ces sels pouvaient être divisés en trois classes et qu'à chacune de ces classes correspondait un ensemble de propriétés importantes. La première classe comprend les fluorures acides ou fluorhydrates de fluorures. Ces sels étaient connus, mais j'ai généralisé leur formation en démontrant que tous les fluorures métalliques, même ceux qui sont insolubles comme les fluorures de calcium, de barium, de plomb, se combinent avec un équivalent d'acide fluorhydrique pour former des sels acides et cristallisables. Ces composés peuvent être anhydres ou hydratés : je les obtiens en faisant digérer à une température peu élevée le fluorure neutre avec un excès d'acide fluorhydrique. Ils sont tous décomposables par la chaleur ; lorsqu'ils sont anhydres,

ils dégagent de l'acide fluorhydrique pur et laissent un résidu de fluorure neutre ; quand ils sont hydratés, ils donnent souvent comme résidu un mélange de fluorure et d'oxyde ou bien un oxyfluorure.

Les fluorhydrates de fluorures alcalins sont des fondants énergiques ; ils conviennent parfaitement à la préparation des fluorures doubles, parce qu'ils attaquent rapidement les oxydes libres ou carbonatés, et peuvent remplacer l'acide fluorhydrique dans un certain nombre de réactions.

Ainsi j'ai employé du fluorhydrate de fluorure de potassium pour préparer l'éther fluorhydrique de l'alcool ordinaire ; j'obtiens cet éther en soumettant à la distillation, dans un appareil de platine, un mélange de sulfovinate de potasse et de fluorhydrate de fluorure de potassium. Cet éther est gazeux, il donne en brûlant une vapeur qui attaque immédiatement le vase ; sa flamme est verte ; par ses propriétés générales, il rappelle le composé correspondant de l'esprit de bois qui a été découvert, comme on le sait, par MM. Dumas et Peligot.

L'existence de ces sels acides vient établir une différence marquée entre les fluorures et les chlorures : les chlorhydrates de chlorures sont rares et peu stables ; les chlorhydrates de chlorures alcalins et alcalino-terreux ne se forment même pas à la température ordinaire ; tandis que pour les fluorures, cette classe de composés acides est remarquable par sa production facile, sa stabilité et la netteté de ses formes cristallines.

La seconde classe de fluorures comprend les sels neutres hydratés. Ces corps sont caractérisés par la facilité avec laquelle ils se décomposent lorsqu'on essaye d'enlever l'eau qui entre dans leur constitution ; ils se comportent comme de véritables fluorhydrates. Cette propriété se manifeste déjà, comme on le sait, chez certains chlorures ; c'est ainsi que les chlorures de magnésium et d'aluminium sont transformés en acide chlorhydrique et en oxydes par l'action de

l'eau bouillante. Mais cette décomposition est beaucoup plus facile pour les fluorures, et à tel point, qu'il est presque impossible de dessécher certains fluorures et de les amener à l'état anhydre sans les décomposer partiellement.

Les phénomènes que présentent dans ce cas les fluorures de mercure, d'argent, m'ont paru fort remarquables.

J'ai obtenu à l'état de prismes volumineux le fluorure d'argent, qui jusqu'alors n'avait pas été décrit : ce sel est représenté dans sa composition, comme je le démontrerai plus loin, par la formule

$$Fl\,Ag,\ 4\,HO.$$

Lorsqu'on place ces cristaux sous le récipient de la machine pneumatique, ils perdent peu à peu leur transparence, et lorsqu'ils sont secs, ils deviennent opaques et jaunes : pendant cette dessiccation, on reconnaît toujours que la cloche sous laquelle les cristaux étaient placés a été fortement attaquée, ce qui démontre qu'il s'est dégagé une certaine quantité d'acide fluorhydrique.

Le fluorure de mercure ne se déshydrate pas dans le vide ; mais lorsqu'on essaye de le dessécher à l'étuve, on constate un dégagement d'acide fluorhydrique et la formation d'oxyfluorure rouge de mercure.

Quant aux fluorures d'or et de platine qui existent probablement dans certaines conditions de froid et de pression, on peut dire qu'ils ne se forment pas à la température ordinaire, même lorsque l'acide fluorhydrique très-concentré est mis en présence des oxydes d'or et de platine.

Il résulte donc des faits généraux relatifs aux fluorures hydratés que je viens d'exposer succinctement, que l'eau entre en quelque sorte dans leur constitution, et qu'on les décompose quand on essaye de leur enlever cet élément.

C'est ainsi qu'on peut expliquer facilement toutes les erreurs commises par les chimistes qui ont voulu isoler le fluor en calcinant ou en traitant par le chlore certains

fluorures hydratés que l'on considérait comme étant anhydres, et qui ne se déshydratent qu'en passant à l'état d'oxyfluorures.

Le gaz qui a été décrit comme étant du fluor était évidemment un mélange d'oxygène et d'acide fluorhydrique.

Les fluorures qui constituent la troisième classe sont anhydres et neutres : je les prépare en soumettant à la calcination les fluorhydrates de fluorures ou les fluorures neutres hydratés, qui peuvent être desséchés sans former comme les précédents des oxyfluorures.

Cependant un oxyfluorure peut servir à préparer un fluorure neutre lorsque l'oxyde qui entre dans sa composition est décomposable par la chaleur ; c'est le cas qui s'est présenté pour l'oxyfluorure d'argent ; jai obtenu le fluorure d'argent neutre et anhydre en séparant mécaniquement la petite quantité du métal résultant de la réduction par la chaleur de l'oxyde d'argent : le fluorure d'argent desséché sous le récipient de la machine pneumatique, puis calciné au rouge, laisse toujours un résidu d'argent, ce qui a fait croire à quelques chimistes que le fluorure d'argent était décomposable par la chaleur. Je devais examiner ce fait avec un bien grand soin, car si le fluorure d'argent eût été décomposable par la chaleur, il aurait pu servir à préparer le fluor.

J'ai reconnu malheureusement que le fluorure d'argent anhydre était indécomposable par la chaleur, et que l'argent métallique que l'on obtenait dans la calcination du fluorure provenait soit de la décomposition de l'oxyde contenu dans l'oxyfluorure formé au moment de la dessiccation, soit de l'action de l'eau sur le fluorure anhydre

L'action de l'eau sur le fluorure d'argent s'exerce avec une telle facilité, que lorsqu'on calcine trop brusquement un fluorure d'argent qui n'a pas été desséché préalablement et d'une manière complète au moyen de la machine pneuma-

tique, tout le fluor se dégage à l'état d'acide fluorhydrique, l'oxyde d'argent qui se forme d'abord se décompose en donnant de l'oxygène, et l'on ne trouve plus dans le creuset que de l'argent pur.

Après avoir établi cette division des fluorures en trois classes, j'ai cherché à résoudre au moyen de ces sels la question relative à la constitution de l'acide fluorhydrique.

Si en effet l'acide fluorhydrique est un hydracide comparable à l'acide chlorhydrique, les fluorures sont réellement des composés binaires qui ne contiennent que des métaux et du fluor : dans le cas contraire, les corps appelés fluorures sont des fluates ou des fluorhydrates, et doivent alors contenir de l'hydrogène et de l'oxygène.

Cette question étant une fois posée, il fallait, en passant en revue les différents fluorures, trouver les sels qui permissent de la résoudre.

Il est évident que je devais d'abord éliminer les fluorures de la première et de la seconde classe, qui contenaient soit de l'eau, soit de l'acide fluorhydrique en excès, et n'opérer que sur des fluorures anhydres que j'avais préalablement analysés et dans lesquels j'avais constaté qu'un équivalent de métal se trouve combiné avec une quantité de fluor, ou de tout autre composé représenté par le nombre 235,75.

Dans cette catégorie, les corps qui m'ont paru se prêter le mieux à des expériences analytiques sont les fluorures de potassium, de sodium, de calcium, de barium, de plomb et d'étain. Je vais donc faire connaître quelques-uns des essais que j'ai tentés sur les fluorures anhydres, dans le but de rechercher si ces corps ne contiennent réellement que du fluor et des métaux.

Le fluorure de calcium, qui dans certains échantillons minéralogiques se présente dans un état de pureté absolue, devait être expérimenté le premier.

Action de l'hydrogène sur le fluorure de calcium.

Le fluorure de calcium très-pur a été placé dans une petite nacelle de platine, introduit ensuite dans un tube de terre réfractaire porté à la plus haute température que pouvait donner une bonne forge, puis soumis à l'action du gaz hydrogène : l'expérience a été continuée pendant plusieurs heures.

J'ai reconnu que sous cette influence le fluorure de calcium n'éprouvait aucune décomposition.

Tout en constatant que l'affinité du fluor pour l'hydrogène est considérable, l'expérience que je vais décrire et qui confirme la précédente prouve cependant que cette affinité n'est pas assez forte pour opérer la séparation de certains corps fluorés. J'ai fait passer en effet dans un tube de terre réfractaire chauffé au rouge, un mélange d'hydrogène et de fluorure de silicium ; la décomposition n'a pas eu lieu : la réaction se détermine, au contraire, lorsqu'on fait intervenir une seconde affinité, telle que celle d'un métal pour le silicium. Ainsi j'ai décomposé avec facilité le fluorure de silicium par le gaz hydrogène en faisant réagir le mélange gazeux sur du fer et même du platine : il se forme dans ce cas des siliciures fusibles et cristallisables.

L'affinité du calcium pour le fluor s'oppose donc à la décomposition de ce corps par l'hydrogène, il n'en sera pas de même, comme je le démontrerai plus loin, pour d'autres fluorures.

Action de la vapeur d'eau sur le fluorure de calcium.

Le fluorure de calcium, qui est attaqué, comme on le sait, avec tant de lenteur par les acides les plus énergiques, est décomposé au contraire très-rapidement par la vapeur d'eau.

J'ai fait passer un courant de vapeur d'eau sur du fluorure de calcium placé dans un tube de platine et chauffé

au rouge; dans ce cas, il s'est dégagé de l'acide fluorhydrique, et le résidu était formé par de la chaux pure.

Cette expérience rappelle la décomposition si facile de certains chlorures, tels que ceux d'aluminium, de magnésium, de fer, par la vapeur d'eau, et elle établit une nouvelle analogie entre les fluorures et les chlorures : seulement elle ne prouve pas d'une manière positive qu'un fluorure soit un composé binaire; car, en considérant le fluorure de calcium comme un fluate ou un fluorhydrate, on pourrait encore expliquer l'influence de la vapeur d'eau comme déterminant la décomposition du sel : ne sait-on pas, en effet, que certains sels indécomposables par la chaleur, comme des sulfates et des carbonates alcalins, sont décomposés au rouge par l'action de la vapeur d'eau?

Action de l'oxygène sur le fluorure de calcium.

J'ai fait arriver à la température du feu de forge de l'oxygène pur et sec sur du fluorure de calcium placé dans un tube de platine : sous cette influence le fluorure est décomposé, il se dégage un gaz qui attaque fortement le verre et qui paraît être du fluor; il se forme un oxyfluorure qui est beaucoup plus fusible que le fluorure.

J'ai été obligé, à mon grand regret, de suspendre ces expériences intéressantes, parce que le fluor déplacé et l'oxyfluorure de calcium qui prend naissance, déterminent en peu de temps la fusion du platine : dans cette partie de mon travail j'ai fondu trois tubes de platine.

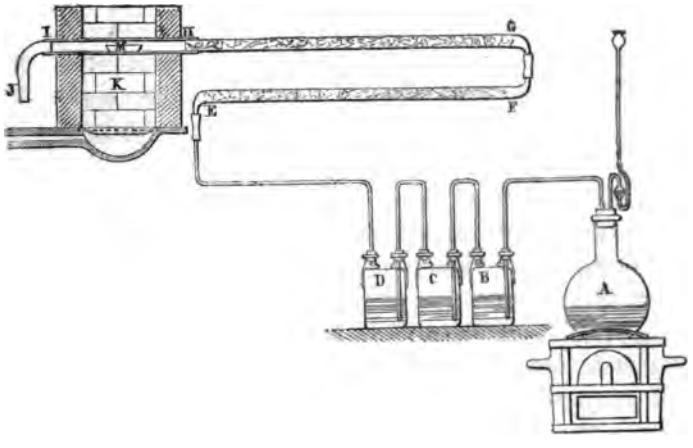
Il est probable que la chaux qui se forme dans la réaction précédente agit sur le platine, en présence de l'oxygène, comme le fait la potasse, et forme un platinate de chaux fusible.

Cette décomposition du fluorure de calcium par l'oxygène me paraît, du reste, confirmer la constitution du spath fluor envisagé comme un composé binaire; je ne vois pas, en effet, comment l'oxygène pourrait agir sur ce corps s'il était un fluate ou un fluorhydrate de chaux.

Action du chlore sur le fluorure de calcium.

J'attachais une grande importance à l'expérience qui devait me permettre de décider la question suivante, sur laquelle on avait émis des opinions diverses : le chlore déplace-t-il le fluor de ses combinaisons avec les métaux? Connaissant l'action si rapide de la vapeur d'eau sur les fluorures, et l'influence que les corps siliceux exercent sur la décomposition du spath fluor, j'ai voulu éviter avant tout, dans l'expérience que je vais décrire, la présence de la vapeur d'eau et celle des substances siliceuses.

L'appareil suivant m'a paru de nature à résoudre la question d'une manière complète.



Le chlore qui est produit dans le ballon A est lavé et purifié dans les trois flacons B, C, D, qui contiennent de l'eau, de la potasse et de l'acide sulfurique.

Les tubes EF et GH, dont la longueur totale dépasse 2 mètres, sont remplis d'acide phosphorique anhydre destiné à dessécher le chlore; afin d'éviter l'influence de la va-

peur d'eau, ces tubes EF et GH ne portent pas de bouchons et communiquent entre eux par des tubes en caoutchouc; l'extrémité H du dernier tube contenant l'acide phosphorique entre à frottement dans le tube HI. Ce tube HI est en platine; il contient une petite nacelle M dans laquelle j'ai placé le fluorure de calcium que je dois décomposer. Le tube est placé dans une construction en briques K, que l'on a montée au-dessus du creuset d'une bonne forge; les vapeurs sortent par le tube J, qui est également en platine.

Avant de faire l'expérience et de placer par conséquent la nacelle de platine dans le tube, j'ai essayé l'appareil en faisant passer du chlore dans le tube de platine chauffé au rouge blanc; j'ai constaté d'abord que le tube de platine n'était pas sensiblement attaqué par le chlore, et que le gaz sortant par le tube J était entièrement absorbable et qu'il ne contenait pas de traces d'oxygène.

J'avais reconnu, dans des expériences préliminaires, que lorsque le chlore n'était pas absolument sec on obtenait toujours de l'oxygène, et que cette réaction présentait même une grande sensibilité. Après ces essais, je pouvais donc employer avec certitude l'appareil que je viens de décrire pour rechercher si un fluorure anhydre, comme le fluorure de calcium, était réellement décomposable par le chlore sec. Pour éviter l'influence de l'oxygène atmosphérique, je n'ai commencé à chauffer le tube de platine que lorsque l'appareil était rempli entièrement de chlore. Cette expérience a été continuée pendant trois heures à la température la plus élevée que pouvait donner le foyer, et a donné les résultats suivants :

Dans les circonstances que je viens d'indiquer, le chlore agit évidemment sur le fluorure de calcium; pendant toute la durée de l'expérience, il s'est dégagé, en effet, un gaz attaquant fortement le verre. En examinant ensuite le résidu contenu dans la nacelle, j'ai reconnu qu'il contenait du chlorure de calcium : mais cette décomposition se fait avec

une grande lenteur ; car, après avoir soumis pendant trois heures environ 10 grammes de fluorure de calcium à l'action du chlore, j'ai retrouvé dans la nacelle une quantité notable de fluorure non attaqué.

On peut donc dire que le chlore sec, réagissant sur le spath fluor à la température du feu de forge, ne décompose ce corps que très-incomplétement ; ce résultat était du reste facile à prévoir. Si, en effet, le chlore avait eu la propriété de déplacer facilement le fluor de ses combinaisons avec les métaux, il est évident que l'on aurait isolé depuis longtemps le radical des fluorures.

Toutes les décompositions de fluorures par le chlore, qui ont été annoncées par différents chimistes, provenaient, je n'en doute pas, de l'influence de la vapeur d'eau, qu'il est difficile d'éviter dans ces sortes d'expériences.

Considérant, pour un moment, le spath fluor comme un fluorure ou comme un fluorhydrate, j'ai voulu rechercher si l'influence du charbon, s'ajoutant à celle du chlore, pourrait faciliter la décomposition du fluorure de calcium. Dans ce but, et en me servant de l'appareil que je viens de décrire, j'ai mélangé le spath fluor avec du charbon pur. Le charbon que j'ai employé dans cette expérience provenait de la décomposition du sucre et avait été préalablement calciné au feu de forge.

J'ai reconnu qu'en présence du charbon le fluorure de calcium était décomposé avec beaucoup plus de rapidité que par le chlore seul : mais je ne pense pas que ce fait puisse faire admettre en rien la présence de l'oxygène dans le fluorure de calcium ; car, en examinant avec le plus grand soin les gaz qui sortaient de l'appareil, j'ai constaté qu'ils ne contenaient pas de traces d'oxyde de carbone ou d'acide carbonique. Je pense donc que le carbone a pu agir, dans l'expérience précédente, soit comme corps poreux, soit parce qu'il retenait, même après sa calcination, quelque composé hydrogéné, ou bien parce qu'il s'est combiné au fluor pour former du fluorure de carbone volatil.

expériences, qui, en général, ne m'ont pas donné les résultats que j'en attendais.

Expériences faites sur le fluorure de plomb.

L'analyse m'ayant démontré que le fluorure de plomb correspondait par sa composition au fluorure de calcium, j'ai pensé qu'il serait intéressant de soumettre comparativement ce sel de plomb aux essais que j'avais tentés sur le fluorure de calcium. Le fluor ayant évidemment moins d'affinité pour le plomb que pour le calcium, je pouvais espérer que la décomposition du sel de plomb serait plus facile que celle du spath fluor; et, en outre, l'oxyde de plomb étant réductible par le charbon et par l'hydrogène, les expériences tendant à établir la constitution réelle du fluorure de plomb devenaient ici beaucoup plus simples.

J'ai préparé d'abord le fluorure de plomb qui devait être employé dans mes expériences en décomposant par voie humide le fluorure neutre de potassium par l'acétate ou l'azotate de plomb; j'obtenais ainsi des sels cristallins, que j'ai considérés pendant longtemps comme des fluorures de plomb purs; mais, ensuite, en les examinant avec soin, j'ai reconnu qu'ils retenaient toujours, à l'état de sel double, une certaine quantité du sel de plomb soluble employé dans leur préparation : ainsi, le sel obtenu au moyen de l'acétate dégageait par la calcination des vapeurs empyreumatiques; celui que j'avais préparé avec l'azote produisait, sous l'influence de la chaleur, des gaz rutilants.

Pour obtenir le fluorure de plomb dans un état de pureté absolue, j'ai dû faire arriver, dans de l'eau tenant en suspension du carbonate de plomb, l'acide fluorhydrique qui provient de la calcination du fluorhydrate du fluorure de potassium : le carbonate de plomb est attaqué lentement et se change en petits prismes qui sont formés par du fluorure de plomb très-pur; je décompose ensuite par la calci-

nation la petite quantité de fluorhydrate de fluorure qui pourrait exister dans le sel neutre.

Ce sel a été soumis aux essais suivants :

1°. J'ai placé le fluorure de plomb dans une nacelle de platine et je l'ai exposé, à la température du feu de forge, à l'action de l'oxygène. Le fluorure s'est volatilisé et n'a éprouvé dans ce cas aucune décomposition. Ainsi l'oxygène qui déplace le fluor dans le fluorure de calcium n'agit pas sur le fluorure de plomb.

2°. Le sel de plomb a été placé dans une nacelle de platine et chauffé dans un courant d'hydrogène sec ; cette expérience était faite dans un tube de platine. Le fluorure a été réduit au-dessous du rouge ; il s'est formé du plomb métallique et de l'acide fluorhydrique anhydre présentant toutes les propriétés de celui qui se dégage dans la calcination du fluorhydrate de fluorure de potassium.

3°. Le fluorure de plomb, chauffé à une température peu élevée dans un courant de vapeur d'eau, a dégagé immédiatement de l'acide fluorhydrique, en formant un oxyfluorure de plomb très-sensible.

4°. Le fluorure de plomb a été mélangé à du charbon très-pur, provenant de la calcination du sucre ; ce mélange a été introduit dans une cornue de platine et chauffé pendant deux ou trois heures à la température du feu de forge ; dans cette expérience, il ne s'est pas dégagé de traces d'acide carbonique et d'oxyde de carbone ; j'ai retrouvé dans la cornue le fluorure de plomb non décomposé ; pendant la calcination, j'ai constaté la production de traces d'acide fluorhydrique, qui provenait sans doute de l'action sur le fluorure d'un composé hydrogéné retenu par le charbon.

Ainsi le fluorure de plomb est réductible par l'hydrogène et irréductible par le charbon. Si je ne m'abuse, je crois avoir trouvé dans ces deux expériences la démonstration presque rigoureuse de la constitution des fluorures, que j'ai cherchée pendant bien longtemps, et avoir prouvé

ainsi que le fluorure de plomb est bien un composé binaire, un fluorure, en un mot, et non un fluorhydrate ou un fluate.

Si, en effet, le sel de plomb que j'ai expérimenté eût contenu de l'oxygène, il est évident qu'étant réduit par l'hydrogène il aurait dû, à plus forte raison, être réduit par le charbon; car je ne connais pas en chimie un seul sel de plomb formé par la combinaison d'un oxacide avec l'oxyde de plomb qui soit irréductible par le charbon, et réduit très-facilement par l'hydrogène; tandis que ce caractère se constate, au contraire, dans tous les composés binaires, tels que les chlorures, les bromures de plomb. Or ce raisonnement, s'il est juste, doit s'appliquer à tous les fluorures anhydres; car je démontrerai plus loin que les principaux fluorures anhydres, tels que ceux de potassium, de sodium, de calcium, d'étain, d'argent, correspondent au fluorure de plomb, et qu'ils sont formés, comme lui, par la combinaison d'un équivalent de métal avec une quantité de fluor représentée par le nombre 235,75 : ce qui est vrai pour le fluorure de plomb, l'est donc pour tous les fluorures anhydres. Par conséquent, *les fluorures anhydres sont donc des composés binaires;* ou du moins les considérations qui ont fait considérer les chlorures comme des corps binaires s'appliquent exactement aux fluorures.

Quelques chimistes penseront peut-être que ce fait n'avait pas besoin d'être démontré. Je crois que ceux qui voudront envisager sérieusement la question ne seront pas de cet avis.

Expériences faites sur les autres fluorures anhydres.

J'ai soumis presque tous les fluorures anhydres, tels que ceux de potassium, de sodium, de barium, d'étain, aux réactions qui viennent d'être décrites à l'occasion des fluorures de calcium et de plomb; je crois inutile d'insister sur

ces expériences, qui seraient une répétition de celles que j'ai fait connaître; j'ai reconnu, en effet, que les fluorures alcalins et alcalino-terreux présentaient dans leurs propriétés générales la plus grande analogie avec le fluorure de calcium, et que les autres fluorures métalliques se rapprochaient beaucoup du fluorure de plomb.

Lorsque, dans la préparation de ces sels, il m'a été possible d'éviter l'action décomposante de la vapeur d'eau, j'ai toujours reconnu que les fluorures métalliques se comportaient dans toutes leurs réactions comme des composés binaires comparables aux chlorures. Dans le cas contraire, ces sels se transforment en oxyfluorure, ou, retenant de l'eau avec une grande énergie, deviennent de véritables fluorhydrates.

ÉQUIVALENT DU FLUOR.

Les expériences que je viens de décrire m'ayant démontré que les fluorures de la troisième classe, c'est-à-dire les fluorures anhydres, sont des composés binaires, je devais soumettre les différents fluorures à une série d'épreuves analytiques, dans le but de rechercher si l'équivalent du fluor déterminé par Berzelius devait être modifié, comme le pensait M. Louyet. Tel est le but des analyses dont je vais faire connaître les résultats.

Fluorure neutre de potassium.

Je prépare ce sel en calcinant dans un vase de platine le fluorhydrate de fluorure de potassium; le résidu est repris par l'eau, et la liqueur est évaporée dans le vide: j'obtiens ainsi un sel qui cristallise en longs prismes. Ces cristaux sont déliquescents, possèdent une réaction fortement alcaline et contiennent de l'eau de cristallisation; ils entrent en fusion lorsqu'on les chauffe, et donnent en se desséchant un résidu cristallin qui est formé par l'agglomération de très-beaux cubes.

Analyse du fluorure hydraté. — Détermination de l'eau.

Fluorure hydraté.....	0,588
Eau.....	0,233
Fluorure anhydre.....	0,355

D'où 39,6 pour 100 d'eau.

En représentant le fluorure de potassium hydraté par la formule

$$FlK, 4HO,$$

la théorie donne 38,3 pour 100 d'eau. Comme ce sel n'a été desséché qu'entre des doubles de papier non collé et qu'il est très-déliquescent, on comprend qu'il retienne environ $\frac{1}{100}$ d'eau hygrométrique, comme l'indique l'analyse précédente.

Analyses du fluorure de potassium anhydre.

I.

Fluorure de potassium.	0,376
Potassium.....	0,253
Fluor.....	0,123

Ce qui donne, en centièmes :

Potassium.....	67,29
Fluor.....	32,71
	100,00

II.

Fluorure de potassium.	0,520
Potassium.....	0,352
Fluor.....	0,168

Ce qui donne, en centièmes :

Potassium.....	67,7
Fluor.....	32,3
	100,0

III.

Fluorure de potassium.	0,290
Potassium.....	0,193
Fluor.....	0,097

Ce qui donne, en centièmes :

Potassium.....	66,5
Fluor.....	33,5
	100,0

IV.

Fluorure de potassium.	0,376
Potassium.....	0,249
Fluor.....	0,127

Ce qui donne, en centièmes :

Potassium.....	62,2
Fluor	33,8
	100,0

V.

Fluorure de potassium.	0,370
Potassium.....	0,246
Fluor.....	0,124

Ce qui donne, en centièmes :

Potassium.....	66,4
Fluor.....	33,6
	100,0

VI.

Fluorure de potassium.	0,384
Potassium.....	0,254
Fluor.....	0,130

Ce qui donne, en centièmes :

Potassium.....	66,1
Fluor.....	33,9
	100,0

VII.

Fluorure de potassium.	0,432
Potassium.....	0,290
Fluor.....	0,142

Ce qui donne, en centièmes :

Potassium.....	67,1
Fluor.....	32,9
	100,0

En représentant le fluorure de potassium anhydre par la formule

Fl K,

et en admettant que ce sel résulte de la combinaison de 1 équivalent de potassium 490 et de 1 équivalent de fluor 235,75, la théorie donne les nombres suivants :

Potassium....	67,5
Fluor.....	32,5
	100,0

Mes analyses de fluorure de potassium confirment donc l'équivalent du fluor tel qu'il a été donné par Berzelius.

Fluorhydrate de fluorure de potassium.

On a vu que le fluorhydrate de fluorure de potassium a joué dans ce travail un rôle important, parce que c'est lui qui m'a permis d'obtenir l'acide fluorhydrique pur et anhydre, et qui a été employé également dans la préparation de tous les fluorures. Je ne reviendrai pas ici sur sa préparation, que j'ai décrite précédemment. Sa réaction est, comme on le sait, très-acide; mais lorsqu'il a été desséché pendant quelques jours sous le récipient de la machine pneumatique, on peut le conserver dans des flacons de verre, qu'il n'attaque que très-lentement. Le fluorure neutre de potassium contenu dans ce sel peut être obtenu par la calcination; quant à l'hydrogène de l'acide fluorhydrique,

je l'ai déterminé, par la méthode de Berzelius, en chauffant le sel avec un excès d'oxyde de plomb.

Résultats des analyses.

I.

Fluorhydrate de fluorure de potassium.	0,486
Fluorure neutre de potassium.....	0,363
Acide fluorhydrique.....	0,123

Ce qui donne, en centièmes :

Fluorure neutre de potassium.....	74,7
Acide fluorhydrique.....	25,3
	100,0

II.

Fluorhydrate de fluorure de potassium..	0,513
Fluorure neutre de potassium.....	0,384
Acide fluorhydrique.....	0,129

Ce qui donne, en centièmes :

Fluorure neutre de potassium.....	74,9
Acide fluorhydrique.....	25,1
	100,0

III.

Fluorhydrate de fluorure de potassium..	0,646
Fluorure neutre de potassium.....	0,480
Acide fluorhydrique.....	0,166

Ce qui donne, en centièmes :

Fluorure neutre de potassium.....	74,3
Acide fluorhydrique.....	25,7
	100,0

IV.

Fluorhydrate de fluorure de potassium..	0,508
Fluorure neutre de potassium.....	0,376
Acide fluorhydrique.....	0,132

Ce qui donne, en centièmes :

Fluorure neutre de potassium.....	74,1
Acide fluorhydrique.....	25,9
	100,0

En conservant l'équivalent de Berzelius et représentant le fluorhydrate de fluorure de potassium par la formule

$$Fl\,H,\ Fl\,K,$$

la théorie donne les nombre suivants :

Fluorure neutre de potassium.	74,48
Acide fluorhydrique.....	25,52
	100,00

Les résultats analytiques que j'ai obtenus se confondent en quelque sorte avec la théorie, comme cela devait être pour un sel que l'on prépare avec tant de facilité dans un état de pureté absolue.

Fluorure neutre de sodium.

Tous les chimistes savent que le fluorure de sodium est peu soluble dans l'eau ; d'après mes déterminations, 100 parties d'eau à 15 degrés ne dissolvent que 4 parties de fluorure de sodium : aussi le fluorure de sodium m'a-t-il servi quelquefois à purifier l'acide fluorhydrique brut. Dans ce but, je sature l'acide fluorhydrique impur par du carbonate de soude et je soumets la liqueur saline à l'évaporation. Le fluorure de sodium ne tarde pas à se précipiter sous la forme de petits cubes, que je fais dissoudre de nouveau dans l'eau et que je purifie par des cristallisations à chaud. Ce sel, desséché et décomposé dans un appareil de platine par de l'acide sulfurique, produit de l'acide fluorhydrique concentré et très-pur.

Le fluorure de sodium soumis à l'analyse m'a donné les résultats suivants :

	I.
Fluorure de sodium	0,297
Sodium...	0,160
Fluor.	0,137

Ce qui donne, en centièmes :

Sodium.....	53,9
Fluor.	46,1
	100,0

II.

Fluorure de sodium.	0,238
Sodium.....	0,130
Fluor.....	0,108

Ce qui donne, en centièmes :

Sodium.....	54,6
Fluor.....	45,4
	100,0

III.

Fluorure de sodium.	0,252
Sodium.....	0,137
Fluor.....	0,115

Ce qui donne, en centièmes :

Sodium.....	54,3
Fluor.....	45,7
	100,0

IV.

Fluorure de sodium.	0,188
Sodium.....	0,103
Fluor.....	0,085

Ce qui donne, en centièmes :

Sodium.....	54,7
Fluor.....	45,3
	100,0

Ces analyses confirment encore l'équivalent du fluor donné par Berzelius, car la théorie donne les nombres suivants, qui s'accordent entièrement avec ceux que j'ai obtenus :

Sodium.....	54,9
Fluor.....	45,1
	100,0

Fluorure de calcium.

Dans le cours de ce travail, j'ai soumis à l'analyse de nombreux échantillons de spath fluor très-pur. Mes analyses

ont toujours été faites sur une poudre impalpable obtenue par décantation et provenant de cristaux qui présentaient tous les signes d'une pureté absolue.

Dans ces opérations analytiques, j'ai souvent transformé le fluorure de calcium en sulfate de chaux par l'action prolongée de l'acide sulfurique concentré. Souvent aussi j'ai décomposé préalablement le spath fluor par la potasse concentrée, dosant ensuite la chaux par les méthodes ordinaires.

Je ne donne ici que deux de ces analyses, parce que toutes mes déterminations s'accordent entièrement avec celles de Berzelius.

I.

Fluorure de calcium.	0,228
Calcium.....	0,115
Fluor.....	0,113

Ce qui donne, en centièmes :

Calcium.....	50,4
Fluor.....	49,6
	100,0

II.

Fluorure de calcium.	0,200
Calcium.....	0,102
Fluor.....	0,098

Ce qui donne, en centièmes :

Calcium.....	51
Fluor.....	49
	100

La théorie donne les nombres suivants :

Calcium.....	51,40
Fluor.....	48,60
	100,00

Fluorhydrate de fluorure de calcium.

Le fluorure de calcium peut, comme les autres fluorures anhydres, se combiner à l'acide fluorhydrique et former un fluorhydrate de fluorure soluble dans un excès d'acide, et qui est alors cristallisable.

J'obtiens ce sel en traitant de la chaux très-pure par un grand excès d'acide fluorhydrique concentré; la liqueur, évaporée lentement et à une basse température, abandonne de petits cristaux dont la forme est difficile à déterminer. Ce sel se décompose par l'action de l'eau bouillante en acide fluorhydrique et en fluorure neutre de calcium; il m'a présenté la composition suivante :

Fluorhydrate de fluorure de calcium..	0,177
Acide fluorhydrique et eau.....	0,115
Fluorure neutre de calcium.....	0,062

Ce qui donne, en centièmes :

Acide fluorhydrique et eau.....	64,9
Fluorure neutre de calcium.....	35,1
	100,0

En représentant ce sel par la formule

$$Fl\,Ca,\ H\,Fl,\ 6\,HO,$$

la théorie donne :

Acide fluorhydrique et eau..	65,5
Fluorure neutre de calcium..	34,5
	100,0

Fluorure de plomb.

Le fluorure de plomb que j'ai employé dans mes déterminations précises n'a jamais été préparé, comme je l'ai dit précédemment, par double décomposition, mais toujours en faisant agir pendant plusieurs jours un excès d'acide

fluorhydrique pur sur du carbonate de plomb obtenu par précipitation. Le sel a été ensuite calciné.

Dans cet état, il est blanc, cristallin, à peine soluble dans l'eau. Il a donné à l'analyse des résultats d'une grande netteté.

I.

Fluorure de plomb....	0,562
Plomb.....	0,472
Fluor.....	0,090

Ce qui donne, en centièmes :

Plomb.....	83,9
Fluor.....	16,1
	100,0

II.

Fluorure de plomb....	0,869
Plomb.....	0,736
Fluor.....	0,133

Ce qui donne, en centièmes :

Plomb.....	84,7
Fluor.....	15,3
	100,0

III.

Fluorure de plomb....	0,113
Plomb.....	0,095
Fluor.....	0,018

Ce qui donne, en centièmes :

Plomb.....	84,07
Fluor.....	15,93
	100,00

IV.

Fluorure de plomb....	0,232
Plomb.....	0,196
Fluor.....	0,036

Ce qui donne, en centièmes :

Plomb.....	84,4
Fluor.....	15,6

La théorie donne :

Plomb.....	84,6
Fluor.....	15,4

Protofluorure d'étain.

Le protofluorure d'étain est un des fluorures que j'ai fait cristalliser avec le plus de facilité; j'ai toujours préparé ce sel en soumettant le protoxyde d'étain, obtenu par précipitation, à l'action de l'acide fluorhydrique pur. Suivant la proportion d'acide employé, il se forme du fluorure neutre ou du fluorhydrate de fluorure d'étain. Le sel neutre est anhydre et m'a donné à l'analyse les résultats suivants :

I.

Fluorure d'étain....	0,278
Étain.....	0,213
Fluor.....	0,065

Ce qui donne, en centièmes :

Étain.....	76,5
Fluor.....	23,5
	100,0

II.

Fluorure d'étain....	0,190
Étain.....	0,142
Fluor.....	0,048

Ce qui donne, en centièmes :

Étain.....	74,7
Fluor.....	25,3
	100,0

III.

Fluorure d'étain....	0,236
Étain.....	0,176
Fluor.....	0,060

Ce qui donne, en centièmes :

Étain.....	74,5
Fluor.....	25,5
	100,0

La théorie donne :

Étain.....	75.7
Fluor.....	24,3
	100,0

Bifluorure de mercure.

J'ai étudié d'une manière particulière le bifluorure de mercure, parce que ce sel avait été signalé comme pouvant servir à préparer le fluor. On se rappelle que M. Louyet croyait isoler le radical des fluorures, en traitant par du chlore sec, dans des appareils de spath fluor, le fluorure de mercure.

J'ai obtenu le fluorure de mercure cristallisé en faisant dissoudre du bioxyde de mercure dans un excès d'acide fluorhydrique et laissant évaporer lentement la liqueur en présence de la chaux. Il se dépose en longues aiguilles incolores.

Ce sel est hydraté; il se décompose sous l'influence de la lumière, dégage de l'acide fluorhydrique et se transforme en oxyfluorure, qui est d'un jaune rougeâtre.

L'eau lui fait éprouver la même décomposition. Il n'est stable que dans un excès d'acide fluorhydrique; exposé à 130 degrés, il ne perd pas son eau de cristallisation; mais si l'on dépasse cette température, il produit de l'acide fluorhydrique en se transformant en oxyfluorure. Lorsqu'on chauffe brusquement le sel hydraté, il dégage de l'acide fluorhy-

drique, produit momentanément de l'oxyfluorure qui, en se décomposant plus tard, donne de l'oxygène et du mercure.

Ces propriétés démontrent donc que le résidu rouge qui provient de l'action de la chaleur sur le bifluorure de mercure, et que l'on a souvent considéré comme un sel anhydre, est un oxyfluorure plus ou moins hydraté. On voit qu'un pareil corps ne pourra, dans aucun cas, servir à préparer le fluor, puisqu'en se décomposant il donnera toujours de l'acide fluorhydrique et de l'oxygène.

J'ai fait un assez grand nombre d'analyses de bifluorure de mercure, mais je ne cite pas ici les résultats que j'ai obtenus, parce qu'ils ne sont pas concordants. Il est difficile, en effet, d'obtenir le bifluorure de mercure dans un état constant : si l'acide fluorhydrique a été employé en excès dans la préparation du fluorure de mercure, le sel neutre se trouve mélangé à du fluorhydrate de fluorure; dans le cas contraire, on trouve toujours dans les cristaux de l'oxyfluorure.

Fluorure d'argent.

Le fluorure d'argent avait été considéré jusqu'à présent comme un sel incristallisable; je l'ai obtenu cristallisé en prismes volumineux par l'évaporation dans le vide d'une dissolution de fluorure d'argent très-pur, que j'ai produite en faisant agir sur de l'oxyde d'argent l'acide fluorhydrique provenant de la calcination du fluorhydrate de fluorure de potassium.

Lorsque l'acide a été employé en grand excès, la liqueur donne en s'évaporant de petits cristaux bruns très-acides et déliquescents, qui résultent de la combinaison du fluorure d'argent neutre avec l'acide fluorhydrique. Ce sel acide peut réagir sur une nouvelle quantité d'oxyde d'argent, donner alors une liqueur neutre et même souvent alcaline. Cette dissolution, en s'évaporant dans le vide, produit, suivant la

température, de petits cristaux jaunâtres cubiques, ou bien des prismes incolores et très-volumineux. Ces deux sels sont hydratés, mais contiennent des quantités d'eau différentes.

Le fluorure cubique ne perd pas complétement son eau de cristallisation quand on le dessèche dans le vide. Si, après cette dessiccation incomplète, on le chauffe dans un vase de platine, ce sel, fonctionnant comme un véritable fluorhydrate, dégage de l'oxygène, de l'acide fluorhydrique et laisse un résidu d'argent métallique qui se trouve mélangé à du fluorure d'argent qui, pendant cette calcination, est devenu anhydre.

Le fluorure d'argent qui est cristallisé en prismes volumineux perd complétement son eau de cristallisation quand on le dessèche dans le vide, et devient jaune et amorphe. Comme je l'ai dit précédemment, pendant cette dessiccation une partie du fluorure se décompose, il se dégage de l'acide fluorhydrique, et l'on constate la formation d'une quantité d'oxyfluorure qui correspond au fluorure neutre décomposé.

Je citerai ici les résultats d'analyses qui ont été faites sur le fluorure d'argent hydraté et sur le sel anhydre.

Fluorure d'argent hydraté.

I.

Fluorure d'argent...	0,789
Fluor.....	0,099
Argent.....	0,515
Eau.....	0,175

Ce qui donne, en centièmes :

Fluor.....	12,5
Argent.....	65,3
Eau.....	22,2

II.

Fluorure d'argent...	1,927
Eau.....	0,437

D'où 22,7 pour 100 d'eau.

III.

Fluorure d'argent...	1,31
Eau.....	0,298

D'où 22 pour 100 d'eau.

En représentant le fluorure d'argent hydraté par la formule

$$Fl\,Ag, 4\,HO,$$

la théorie donne les nombres suivants :

Fluor.....	11,6
Argent.....	66,3
Eau.....	22,1

On voit que ces nombres s'accordent avec ceux que j'ai obtenus dans mes analyses.

Fluorure d'argent anhydre.

I.

Fluorure d'argent...	0,555
Argent.....	0,474
Fluor.....	0,081

Ce qui donne, en centièmes :

Argent.....	85,3
Fluor.....	14,7
	100,0

II.

Fluorure d'argent...	0,527
Argent.....	0,452
Fluor.....	0,075

Ce qui donne, en centièmes :

Argent.....	85,8
Fluor.....	14,2
	100,0

III.

Fluorure d'argent...	0,473
Argent	0,3982
Fluor.	0,0748

Ce qui donne, en centièmes :

Argent	84,2
Fluor.	15,8
	100,0

IV.

Fluorure d'argent...	0,386
Argent.	0,327
Fluor.	0,059

Ce qui donne, en centièmes :

Argent.	84,7
Fluor.	15,3
	100,0

V.

Fluorure d'argent...	0,670
Argent.	0,568
Fluor.	0,102

Ce qui donne, en centièmes :

Argent	84,8
Fluor.	15,2
	100,0

VI.

Fluorure d'argent..	0,398
Argent.	0,339
Fluor.	0,059

Ce qui donne, en centièmes ;

Argent.	85,1
Fluor.	14,9
	100,0

La théorie donne les nombres suivants :

Argent...	85,1
Fluor....	14,9
	100,0

Tels sont les résultats analytiques que j'avais à faire connaître; je n'ai pas cité dans ce premier Mémoire toutes les analyses de fluorures que j'ai faites, car je crois avoir étudié presque tous les fluorures, simples et doubles, que l'on peut obtenir dans un état bien défini, et je les ai soumis successivement à l'analyse.

J'ai voulu seulement démontrer, par les citations précédentes, que mes analyses des fluorures s'accordent complétement avec celles qui ont été faites par Berzelius, et qu'il n'existe aucune raison pour modifier l'équivalent du fluor tel qu'il a été établi par l'illustre chimiste suédois.

Faut-il conserver, pour l'équivalent du fluor, le nombre 235,75, qui a été donné par Berzelius, ou le remplacer par 237,5, qui serait un multiple de l'équivalent de l'hydrogène? Cette question me paraît presque insoluble, parce que les difficultés que présente l'analyse des fluorures ne permettent pas d'arriver, dans la détermination du fluor, à une exactitude absolue.

EXPÉRIENCES AYANT POUR BUT D'ISOLER LE FLUOR.

Pour épuiser les différentes questions qui avaient été soulevées par M. Louyet, il me restait à rechercher si le radical des fluorures pouvait être réellement isolé par les méthodes qu'il avait fait connaître.

Les détails que j'ai donnés précédemment dans ce Mémoire établissent d'une manière positive que les fluorures employés par M. Louyet n'étaient pas purs, et que le gaz qui a été considéré par lui comme du fluor était un mé-

lange d'acide fluorhydrique, d'oxygène et probablement de chlore ou d'acide hypochloreux..

J'avais donc à examiner si d'autres procédés ne pourraient pas être employés pour séparer le fluor de ses combinaisons avec les métaux.

Dans ce but, j'ai voulu examiner, d'abord, l'action que la chaleur exerce sur quelques fluorures, tels que ceux de mercure, d'or et de platine, espérant que ces deux derniers sels, semblables aux chlorures, pourraient se décomposer par la calcination et donner du fluor.

1°. J'ai reconnu que le bifluorure de mercure se volatilise sans décomposition lorsqu'il est bien desséché, et que, lorsqu'il est humide, il se décompose en donnant de l'acide fluorhydrique, du mercure et de l'oxygène.

2°. Le fluorure d'argent est indécomposable par la chaleur lorsqu'il est anhydre; quand il contient de l'eau de combinaison, il donne, comme le sel précédent, le métal qui se régénère, et dégage de l'oxygène et de l'acide fluorhydrique.

3°. Quant aux fluorures d'or et de platine, qui auraient probablement donné du fluor par la calcination si j'avais pu les obtenir à l'état anhydre, il m'a été impossible de les produire en unissant l'acide fluorhydrique aux oxydes hydratés d'or et de platine.

J'ai donc dû renoncer à isoler le fluor par la calcination des fluorures.

Pour déplacer le fluor de ses combinaisons avec les métaux, j'ai eu recours alors à l'action du chlore et à celle de l'oxygène.

Ces expériences ont été décrites dans mon Mémoire : on a vu que l'oxygène et le chlore agissent, sous l'influence d'une température très-élevée, sur les fluorures anhydres, et déplacent un gaz qui paraît être le fluor.

Mais ces essais exécutés au feu de forge présentent les plus grandes difficultés : les appareils de platine, qui sont

les seuls que l'on puisse employer, se trouvent promptement attaqués, et leur fusion vient mettre fin à l'expérience avant qu'on ait pu en examiner nettement les résultats.

En un mot, après avoir soumis les différents corps fluorés à tous les agents de décomposition dont nous pouvons disposer en chimie, il me restait à employer une force à laquelle peu de composés résistent : je veux parler de l'électricité.

Sachant que tous les hydracides étaient décomposés avec facilité par la pile et que leur radical se trouvait ainsi isolé, j'ai soumis à cette épreuve l'acide fluorhydrique concentré : on a vu que, dans cette expérience, l'eau a été décomposée, mais que l'acide fluorhydrique s'est soustrait à l'action du courant électrique en se dégageant à l'état gazeux.

Je dus alors prendre les fluorures qui, à l'état de fusion, sont conducteurs de l'électricité : le fluorure de calcium fut expérimenté le premier.

J'ai fait fondre le fluorure de calcium dans un creuset de platine, et je l'ai soumis à un courant électrique : j'ai vu se produire dans la masse une vive effervescence et se dégager, au pôle positif, un gaz attaquant le verre; il se déposait en même temps, au pôle négatif, du calcium, que l'oxygène atmosphérique transformait rapidement en chaux.

Cette expérience, importante au point de vue théorique, ne devait pas me permettre d'étudier les produits de la décomposition du spath fluor, parce que ce sel n'entre en fusion qu'à la température du feu de forge; or, à ce degré de chaleur, les observations sont difficiles à suivre, et, en outre, le creuset de platine qui contient le fluorure se trouve attaqué et ne tarde pas à être traversé par le fluorure de calcium en fusion.

Abandonnant donc le fluorure de calcium, j'ai soumis à l'influence de la pile d'autres fluorures métalliques plus

fusibles que le spath fluor, tels que les fluorures d'étain, de plomb et d'argent.

Mais dans cette série d'expériences, de nouvelles difficultés devaient m'empêcher d'obtenir le résultat que je cherchais.

En effet, ces fluorures métalliques sont décomposés, il est vrai, avec rapidité par la pile; mais la difficulté provient, ici, des appareils dans lesquels la réaction doit être opérée.

La fusion des fluorures métalliques que je viens de citer ne peut pas être effectuée dans la porcelaine, qui se trouve immédiatement attaquée par les fluorures et entre en fusion: il faut donc opérer dans le platine, et alors le métal éliminé, s'alliant au platine, perfore en quelques instants le vase dans lequel l'expérience est faite.

En outre, la préparation de ces fluorures neutres et absolument purs est toujours difficile ; ces sels sont quelquefois mélangés à des fluorures acides ou hydratés, ou bien à des oxyfluorures: lorsqu'on les soumet à l'action de la pile, ils donnent un mélange de fluor, d'oxygène et d'acide fluorhydrique.

Cependant je ne renonce pas à ces expériences, car je fais disposer, en ce moment, des appareils en platine dans lesquels les fluorures de plomb et d'étain pourront être décomposés sans difficulté par la pile : les résultats de ces nouvelles tentatives seront consignés dans un autre Mémoire.

Les essais infructueux que je viens de décrire me conduisaient à opérer sur les fluorures de potassium et de sodium, qui sont, il est vrai, moins fusibles que les fluorures de plomb et d'étain, mais qui peuvent être obtenus dans un état de pureté absolue.

Le fluorure de potassium m'a paru plus fusible que le fluorure de sodium, et a été employé principalement dans l'expérience que je vais décrire.

Le sel que je devais décomposer par la pile a toujours été

préparé en calcinant, dans des vases de platine et à l'abri de l'humidité atmosphérique, du fluorhydrate de florure de potassium préalablement desséché dans le vide : le résidu de la calcination ne contenait donc ni potasse, ni oxyfluorure, et n'était formé réellement que de fluor et de potassium, comme l'indiquait, du reste, l'analyse que j'ai citée précédemment.

La décomposition du sel a été effectuée dans l'appareil suivant : une cornue tubulée en platine contenait le fluorure alcalin ; le sel était maintenu en fusion au moyen d'une bonne forge. Un fil de platine, d'un diamètre assez fort, communiquant avec le pôle positif de la pile, venait plonger dans le fluorure en fusion, tandis que les parois de la cornue se trouvaient en rapport avec le pôle négatif.

En mettant l'expérience en activité, on voit le fluorure alcalin se décomposer rapidement ; le sel de platine qui plonge dans le fluorure est attaqué par le fluor, s'use et se transforme momentanément en fluorure de platine, qui, lui-même, ne tarde pas à se décomposer par l'action de la chaleur, en produisant de la mousse de platine que l'on retrouve dans la cornue après l'expérience : il m'a été impossible de remplacer, dans cette expérience, le fil de platine par un crayon de charbon qui, lorsqu'il est pur, se désagrége rapidement dans le fluorure, et, lorsqu'il est cohérent, contient de la silice ou d'autres substances minérales que le fluor attaque aussitôt.

Il se dégage, par le col de la cornue de platine, un gaz odorant qui décompose l'eau en produisant de l'acide fluorhydrique, et qui déplace l'iode contenu dans les iodures : ce gaz me paraît être le fluor.

Mais l'usure du conducteur de platine et la solidification du fluorure de potassium projeté continuellement sur les parois de la cornue viennent mettre fin, au bout d'un temps assez court, à cette expérience intéressante.

Néanmoins, en tenant compte des propriétés du gaz que

j'ai produit dans l'expérience précédente, en reconnaissant surtout que le corps qui se rend au pôle positif attaque le platine à la manière du chlore, du soufre, du phosphore, je crois pouvoir avancer que j'ai réellement isolé, au moyen de la pile, le radical contenu des fluorures, et que ce corps me paraît identique avec celui que j'avais obtenu précédemment en décomposant, sous l'influence d'une température très-élevée, certains fluorures par l'oxygène et le chlore.

Conclusions.

Les expériences que j'ai décrites dans ce travail me permettent de poser les conclusions suivantes :

1°. L'acide fluorhydrique peut être obtenu anhydre et à l'état de pureté en calcinant, dans un appareil de platine, le fluorhydrade de fluorure de potassium préalablement desséché. Dans cet état, l'acide est gazeux à la température ordinaire; il attaque vivement le verre et toutes les substances siliceuses, contrairement aux assertions qui ont été émises sur ce point dans ces dernières années.

2°. Toutes les expériences consignées dans ce Mémoire confirment la constitution de l'acide fluorhydrique telle qu'elle est admise par tous les chimistes, et démontrent que cet acide se comporte réellement comme un hydracide.

3°. Il résulte d'une étude générale des fluorures, qui a été faite dans ce travail, que ces composés doivent être divisés en trois classes, et qu'à chacune de ces classes correspond un ensemble de propriétés importantes. La première classe comprend les fluorures anhydres, qui sont comparables aux chlorures; la seconde, les fluorures hydratés, qui se comportent dans toutes leurs réactions comme des fluorhydrates; dans la troisième classe se trouvent les fluorhydrates de fluorures, qui sont de véritables sels acides.

4°. Les fluorures anhydres sont remarquables par leur stabilité; les fluorures hydratés sont, au contraire, peu stables et se décomposent quelquefois, lorsqu'on les dessèche

même dans le vide, en dégageant de l'acide fluorhydrique et en laissant pour résidu un oxyfluorure ou d'oxyde.

5°. Les fluorures ont une grande tendance à s'unir entre eux pour former des fluorures doubles; on constate cette propriété même pour les fluorures insolubles. Aussi, ces derniers composés ne doivent jamais être préparés par double décomposition, parce qu'ils retiennent toujours, à l'état de sel double, une partie du sel soluble qui a été employé dans leur préparation.

6°. L'hydrogène ne décompose pas à chaud tous les fluorures; ainsi il n'agit pas sur le fluorure de calcium, mais il réduit avec la plus grande facilité les fluorures de plomb, d'étain, etc. La réduction par l'hydrogène des fluorures métalliques, tels que ceux de plomb et d'étain, qui résistent à l'action réductive du charbon, semble démontrer d'une manière positive que ces composés ne contiennent pas d'oxygène et sont réellement des corps binaires.

7°. Tous les fluorures, même ceux de potassium, de sodium et de calcium, sont décomposés rapidement par la vapeur d'eau.

8°. L'oxygène et le chlore décomposent, à la température du feu de forge, le fluorure de calcium et éliminent un gaz qui paraît être le fluor.

9°. La vapeur de soufre n'agit pas sur le fluorure de calcium, mais ce corps est décomposé complétement par la vapeur de sulfure de carbone; il se forme, dans ce cas, du sulfure de calcium et probablement du fluorure de carbone : la présence des matières siliceuses facilite la réaction.

10°. Les analyses des principaux fluorures qui sont citées dans ce Mémoire, telles que celles des fluorures de potassium, de sodium, de calcium, d'étain, de plomb, d'argent, démontrent que l'équivalent du fluor déterminé par Berzelius est exact.

11°. Tous les fluorures anhydres amenés à l'état de fusion peuvent être décomposés par la pile, et dégagent un gaz qui paraît être le radical des fluorures.

Tels sont les principaux faits que j'avais à consigner dans ce travail sur les fluorures, qui ne peut être considéré que comme une introduction à des recherches plus étendues que je publierai sur le même sujet, et dans lesquelles je développerai plusieurs points importants de l'histoire des fluorures qui n'ont été, en quelque sorte, qu'indiqués dans cette première pubication.

NOTE SUR L'EXAMEN DES FARINES ET DES PAINS;

PAR M. RIVOT,

Professeur à l'École impériale des Mines.

Les prix élevés atteints par les farines, après deux années consécutives de récoltes insuffisantes, ont déterminé l'importation de quantités assez considérables de blé et de farines, venant des pays étrangers et notamment d'Amérique.

L'Administration de l'Agriculture et du Commerce a soumis ces importations à des expériences suivies, afin de constater leur qualité et de n'admettre en France que celles reconnues convenables sous tous les rapports. En même temps de nombreuses expériences ont été faites par ordre de Sa Majesté au sujet de plusieurs procédés nouveaux de panification, proposés par différentes personnes, qui toutes avaient pour but de livrer le pain à un prix plus modéré.

Chargé par Son Exc. M. le Ministre de l'Agriculture, du Commerce et des Travaux publics, de l'examen d'un grand nombre de farines et de pains, j'ai cherché à résoudre

les questions qui m'étaient posées, principalement au point de vue pratique.

L'analyse chimique est impuissante à constater elle seule la qualité d'une farine, ou d'un pain, car les mélanges divers qui ont pu être faits dans les farines, leur état physique exercent sur la qualité des pains une influence beaucoup plus grande que leur composition chimique prise en valeur absolue.

La chimie doit donc appeler à son aide les autres sciences naturelles et principalement la physique, dont les puissants appareils d'observation ont reçu dans ces dernières années des perfectionnements si importants.

La nature des corps différents qui se présentent dans les farines, l'état physique des grains d'amidon, du gluten et des autres matières azotées, leurs modifications sous l'influence de la chaleur, de l'eau et des agents chimiques, sont décrits avec soin dans plusieurs ouvrages de science justement estimés.

Je n'ai rien à présenter de nouveau sur ce sujet; dans ce Mémoire, je n'ai l'intention de considérer que la partie pratique de la question, et d'exposer de quelle manière j'ai cru devoir examiner les nombreux échantillons de pains et de farines que l'Administration m'a envoyés depuis plus d'un an. J'appellerai examen pratique des pains et farines l'ensemble des opérations, plutôt physiques que chimiques, par lesquelles on peut reconnaitre assez rapidement la qualité d'un pain, ou la valeur commerciale d'une farine au point de vue de la fabrication du pain.

Dans les farines, j'ai cherché à constater : la qualité et l'état de conservation du froment; le soin avec lequel le son a été séparé; les mélanges de farines étrangères qui auraient pu être introduites, soit par fraude, soit par négligence, soit dans le but de masquer par un goût spécial et prononcé le mauvais état de la farine de froment.

Ces farines étrangères sont presque toujours en faible proportion, leur présence est difficile à constater, leur détermination quantitative serait impossible. La farine de froment est, dans la plupart des cas, en proportion très-dominante, et sa qualité influe principalement sur la valeur commerciale de la farine.

Dans les pains, j'ai observé : le degré de cuisson pour la mie et pour la croûte, l'odeur de la mie, le goût et la facile digestion; le mode de durcissement par dessiccation spontanée ; la proportion d'eau hygrométrique ; et de cendres dans les deux parties, mie et croûte; la proportion de farine employée pour produire 100 parties de pain, variable avec un grand nombre de circonstances; enfin, j'ai cherché à reconnaître la présence de farines différentes de celle de froment. Cette recherche est bien plus difficile dans les pains que dans la farine employée à leur fabrication, en raison de la déformation, au moins partielle, que les grains d'amidon subissent pendant la cuisson.

L'examen d'une farine ne peut être complet que si l'on connaît en même temps la qualité du pain qu'elle produit dans de bonnes conditions de fabrication; les observations au microscope peuvent dans certains cas, notamment pour le mélange de seigle, laisser dans l'incertitude sur la présence d'une farine étrangère ou sur sa proportion plus ou moins notable : le goût du pain, ses propriétés physiques, peuvent presque toujours écarter cette incertitude.

De même aussi l'examen des pains ne peut être complet que si l'on connaît la farine employée et les conditions de sa fabrication.

Il faudrait donc toujours examiner en même temps et comparativement les pains et les farines; cela n'est pas toujours possible. Ainsi, quand un pain a été saisi chez un boulanger, il faut en faire l'examen sans connaître la farine employée à sa fabrication; on manque, dans ce cas,

d'un contrôle précieux des résultats obtenus. Il en est de même quand une farine doit être examinée sans qu'on puisse la soumettre à l'épreuve de la panification.

J'ai dû fréquemment opérer isolément sur les pains ou sur les farines, et presque toujours mes opérations m'ont laissé dans le doute sur plusieurs points importants : c'est donc convaincu par l'expérience, que j'insiste sur la nécessité d'opérer en même temps sur les farines et sur les pains.

EXAMEN DES FARINES.

L'examen d'une farine exige les opérations suivantes :

1°. Détermination de l'eau hygrométrique ;

2°. Préparation et dosage du gluten ;

3°. Observation au microscope de la farine elle-même, et de l'amidon séparé dans la préparation du gluten ;

4°. Dosage de l'azote et des matières minérales.

Je vais considérer successivement ces différentes opérations, en indiquant pour chacune d'elles son but et la manière dont elle peut être faite.

Eau hygrométrique. — La farine est une substance très-hygrométrique, difficile à dessécher exactement. Elle commence à se roussir en perdant de l'eau de sa substance organique, à une température peu supérieure à celle nécessaire pour lui enlever l'eau seulement hygrométrique. L'appareil le plus convenable pour obtenir la dessiccation parfaite est une étuve, dont on peut maintenir la température constante entre 115 et 120 degrés. On peut encore réussir sur un bain de sable ; mais la dessiccation est bien plus difficile et demande une grande habitude dans la conduite du feu. La farine est alors placée dans une grande capsule de porcelaine, et doit être remuée très-fréquemment, afin que la température de la masse

puisse être à peu près la même dans toutes les parties; sans cette précaution, la partie en contact avec la paroi de la capsule serait déjà décomposée et noircie avant que les parties supérieures fussent desséchées. Il est important de ne pas opérer sur plus de 50 grammes; pour une quantité plus grande, on ne pourrait pas arriver à une dessiccation uniforme.

Dans l'étuve, au contraire, on peut dessécher également telle quantité de farine qu'on le juge nécessaire. L'étuve présente encore l'avantage que l'opération est terminée bien plus rapidement.

La disposition du laboratoire de l'École impériale des Mines, spécialement construit en vue de l'analyse des substances minérales, ne m'a permis d'employer que le bain de sable; il ne m'a pas fallu moins de deux jours pour dessécher complétement les échantillons. Dans la dessiccation lente et longtemps prolongée, j'ai trouvé l'avantage de diminuer notablement la faculté hygrométrique de la farine desséchée, et de rendre peut-être négligeable l'absorption de l'eau de l'atmosphère pendant les pesées.

Du reste, qu'on opère dans une étuve ou sur un bain de sable, la dessiccation peut être considérée comme parfaite quand la farine, étant restée pendant au moins vingt-quatre heures à une température supérieure à 110 degrés, deux pesées successives, faites à un intervalle de plusieurs heures, accusent le même poids. L'aspect de la farine, quand on a opéré au bain de sable, indique immédiatement si la température est devenue trop élevée; la farine doit être d'un blanc très-légèrement jaunâtre; une plus forte coloration dénote une décomposition partielle.

Dans le cas où la farine s'est très-peu colorée pendant la dessiccation, on peut admettre qu'il n'y a pas eu perte notable de substance organique; on ne doit pas en conclure qu'il n'y a pas eu décomposition partielle; le contraire me semble démontré par l'odeur particulière, toujours très-

sensible, que dégage la farine à une température inférieure à 110 degrés. Je pense que cette perte peut être négligée, au moins jusqu'à ce que des expériences précises aient été faites sur ce sujet.

La proportion d'eau hygrométrique dans les farines est très-variable avec la nature et la provenance des céréales, avec les conditions de la mouture, de la séparation du son et de la conservation des farines.

La belle farine de froment, conservée pendant plusieurs jours dans une chambre sèche, à la température de 20 à 25 degrés, ne retient que de 9 à 10 pour 100 d'eau. Celle que vendent les boulangers de Paris contient de 16 à 17, quelquefois même 18 pour 100 d'eau.

Plusieurs farines de provenance étrangère, notamment certaines farines d'Amérique, n'en renferment que 13 à 14 pour 100; mais elles ne sont pas en bon état.

On peut admettre de 15 à 17 pour 100 d'eau en moyenne dans les bonnes farines de froment, moulues et conservées dans les conditions atmosphériques ordinaires. Quand on trouvera dans une farine proposée une proportion d'eau notablement moindre, on devra considérer ce fait comme une *indication* que la farine n'est peut-être pas dans son état normal.

J'appuie sur le mot *indication*, parce que cette moindre proportion d'eau peut dépendre de la nature du blé, et non pas de l'altération de la farine. Elle acquiert une plus grande valeur quand, la provenance de la farine étant connue, on sait par expérience que les farines de cette localité contiennent ordinairement une plus forte proportion d'eau hygrométrique.

Gluten. — La préparation du gluten par la méthode ordinaire, en malaxant la farine sous un filet d'eau, peut faire connaître très-nettement si la farine proposée est en fermentation : elle est par suite d'une très-grande importance, et doit être toujours faite dans les mêmes conditions et,

s'il est possible, par le même opérateur. On reconnaît aisément l'état de bonne ou mauvaise conservation de la farine, sa qualité pour la fabrication du pain, à la rapidité avec laquelle le gluten se rassemble, et à ses caractères physiques, quand il a été bien séparé de l'amidon.

Avec l'habitude de cette opération on peut classer les farines d'après leur qualité, aussi sûrement que les dégustateurs reconnaissent et classent les vins par leur goût.

La même opération peut donner des indications sur la présence de farines étrangères mélangées à celles de froment; mais elles manquent souvent de netteté quand il s'agit de farines en fermentation. Dans le cas même d'une farine en bon état, il faut avoir une grande habitude de la manière dont se sépare le gluten dans des mélanges déterminés, pour pouvoir conclure avec quelque certitude sur la nature des mélanges qui peuvent exister dans la farine proposée.

Il est convenable d'opérer sur un poids un peu considérable, afin de pouvoir mieux apprécier la proportion de son et constater la présence ou l'absence des poussières, des petites pierres et des divers débris qui se concentrent fréquemment dans les farines préparées sans les soins nécessaires.

J'opère ordinairement sur 100 grammes de farine, et je commence le lavage dans un nouet de linge; dès que le gluten a pris la consistance suffisante, je retire la matière du linge, et je termine dans les mains nues; l'opération est achevée quand, en pressant fortement le gluten sous un mince filet d'eau, l'eau s'écoule parfaitement claire.

Toutes les matières qui sortent du linge ou des mains doivent passer à travers un tamis fin et être recueillies dans une grande capsule bien propre. Le tamis arrête le son, les fragments de tissu cellulaire, les corps étrangers, souvent même du gluten qui glisse à travers le linge ou glisse entre les doigts; l'amidon seul passe dans la capsule. De cette manière, on divise la farine en trois parties qu'il faut exa-

miner séparément : le gluten, le son et les matières étrangères, l'amidon.

Le temps nécessaire à la préparation du gluten est variable avec la manière d'opérer et avec la qualité de la farine; il est d'autant plus court que la farine de froment est plus pure et de meilleure qualité. Pour les belles farines, on termine très-facilement l'opération en moins d'une demi-heure, tandis qu'il faut une heure et plus pour les farines avariées. Il est par suite très-important d'opérer toujours de la même manière, et de tenir note du temps employé.

Dans les bonnes farines de froment, le gluten commence à se rassembler presque immédiatement et ne tend pas à passer à travers le linge; ensuite, quand on opère dans les mains, il prend très-rapidement une consistance et une élasticité de plus en plus grandes; on peut en extraire tout l'amidon sans perte de gluten, pourvu qu'on ait le soin d'écraser doucement les grumeaux qui se forment par la concentration de l'amidon dans certaines parties. Vers la fin, le gluten paraît blanc un peu jaunâtre; il est très-consistant et très-élastique. On peut le peser humide; mais il est préférable de le dessécher à 115 ou 120 degrés dans une petite capsule de porcelaine tarée d'avance, en opérant dans une étuve ou dans un bain de sable. Dans ce dernier cas, la dessiccation est très-lente et demande de deux à trois jours. A la première impression de la chaleur, le gluten se boursoufle et prend dans la capsule une surface très-convexe. Il s'affaisse sur lui-même à mesure que la dessiccation est plus avancée, en même temps il brunit notablement; quand il est bien desséché, il est dur, cassant, et présente une texture feuilletée assez régulière.

La proportion du gluten dans les belles farines de froment est variable, avec la provenance des blés, de 9 à à 11 pour 100 du poids de la farine prise dans son état hygrométrique ordinaire.

Dans les farines altérées par fermentation, le gluten ne commence à se réunir dans le nouet de linge qu'au bout d'un temps assez long, une demi-heure, quelquefois même une heure (quand on opère sur 100 grammes), et passe en partie à travers le tissu. Quand il a pris une consistance suffisante pour qu'on puisse retirer du linge et malaxer dans les mains, il tend à se diviser en grumeaux qui ont peu d'adhérence entre eux : on ne parvient qu'avec peine à le réunir en une seule masse, qui est bien moins consistante et élastique que le gluten provenant d'une bonne farine. La différence est d'autant plus grande que la farine proposée est plus altérée.

Pendant la dessiccation, le gluten se boursoufle peu, et souvent même il offre dès le principe une surface concave. Quand la dessiccation est complète, il est dur, peu feuilleté, et presque toujours assez fortement coloré.

L'observation attentive de ces caractères dans une farine reconnue bonne et dans celles qui sont soumises à l'examen peut donc faire reconnaître bien nettement l'état de conservation de la farine, ce qui est certainement le point le plus important pour la fabrication du pain.

Le poids du gluten donné par une farine n'a pas la même importance, puisque sa proportion peut être à peu près aussi forte dans une farine altérée que dans une farine de bonne qualité, pourvu toutefois qu'on ait soin de joindre à la masse principale les petits fragments détachés pendant l'opération.

Le mélange de farines différentes de celle de froment influe beaucoup sur l'aspect du gluten et sur la manière dont il se rassemble; cette influence n'est cependant bien prononcée que dans le cas où les farines étrangères sont en notable proportion, ce qui est fort rare et facile à constater sous le microscope, et aussi par un rendement bien moindre en gluten élastique.

Dans la plupart des cas, il n'y a aucune incertitude sur

la cause à laquelle il faut attribuer la difficulté de réunion du gluten; cette cause est l'état de fermentation de la farine. Dans le cas où l'on constate la présence de plusieurs farines mélangées à celle de froment en notable proportion, on peut attribuer les propriétés anormales du gluten, soit à la présence de ces farines, soit à l'altération de celle de froment, soit même aux deux causes réunies. On ne peut alors tirer des indications certaines de la préparation du gluten sur l'état de fermentation de la farine proposée, que par suite d'une longue habitude de l'influence spéciale de chaque mélange dans différentes proportions. On ne peut acquérir cette habitude qu'en faisant un très-grand nombre d'expériences sur des mélanges déterminés et différents; il ne serait pas possible de décrire clairement l'influence des mélanges, influence variable avec la manière d'opérer la préparation du gluten.

L'incinération du gluten ne peut donner, en général, aucune indication utile sur la valeur des farines; il n'est donc pas nécessaire de la faire. Le gluten brûle difficilement, et les cendres ne peuvent être obtenues bien blanches que sous la moufle d'un grand fourneau de coupelle : les cendres sont composées principalement d'acide phosphorique, d'alcalis et de chaux; elles contiennent de la silice en proportion notablement plus forte que les cendres de la farine elle-même. J'ai trouvé dans plusieurs glutens provenant de farines de froment, de 1,25 à 1,45 pour 100 de cendres contenant plus de la moitié de leur poids de phosphate de chaux.

Amidon. — L'amidon, entraîné par l'eau à travers le tamis dans la préparation du gluten, est reçu dans une grande capsule, dans laquelle il se dépose avec plus ou moins de lenteur. Les plus gros grains gagnent assez vite le fond du vase et forment une couche consistante sur laquelle viendraient se disposer progressivement les grains plus petits et plus légers. L'eau reste laiteuse pendant près de deux

heures, quelquefois même davantage. On a intérêt à empêcher le mélange des parties lourdes et légères de l'amidon, afin de pouvoir observer plus commodément au microscope les gros grains et ceux d'un diamètre plus petit.

Dans ce but, on décante le liquide laiteux une demi-heure après la fin de la préparation du gluten, et on laisse la liqueur s'éclaircir lentement.

On filtre, si cela est nécessaire, ou si l'on est trop pressé dans l'eau claire, on cherche à constater la *légumine*, carastéristique, d'après plusieurs chimistes, de la présence des légumineuses : elle est indiquée sur un précipité blanc donné par l'acide acétique. Ce caractère ne me paraît pas suffisamment net; la liqueur peut tenir en dissolution d'autres substances que la légumine, précipitables également par l'acide acétique, telles que les matières azotées solubles d'un certain nombre de céréales; le caractère indiqué est surtout incertain quand il s'agit d'une farine en fermentation.

Le précipité blanc donné par l'acide acétique ne doit être considéré que comme une indication du mélange possible de farines légumineuses, indication qui a besoin d'être vérifiée par l'ensemble des caractères de la farine proposée.

La partie la plus lourde de l'amidon est quelquefois recouverte d'une couche légèrement colorée, dans laquelle on peut reconnaître les parties fines du son et du tissu cellulaire qui ont pu traverser les tamis. Cela ne se présente jamais pour les bonnes farines bien préparées. Il faut séparer cette couche, quand elle se produit, pour l'examiner au microscope en même temps que la partie plus grossière restée sur le tamis.

L'amidon déposé au fond de la capsule doit être examiné attentivement; quand il provient de farine de froment pure et de bonne qualité, il a un aspect satiné tout spécial; quand il provient, au contraire, de farine de froment altérée, ou d'un mélange de cette farine de bonne qualité

avec des farines de seigle, de maïs, de millet, etc., il est gluant sous les doigts, et présente pour chaque cas spécial un caractère particulier. La différence d'aspect n'est sensible que pour un œil très-exercé et ne saurait être décrite.

L'aspect de l'amidon est donc assez important à noter comme indiquant soit la bonne qualité de la farine, soit sa mauvaise qualité ou le mélange d'autres farines. En comparant ce caractère avec celui donné par le gluten, on peut déjà se faire une idée assez exacte de la valeur de la farine proposée.

Une partie de cet amidon est conservée au contact de l'air et sous une mince couche d'eau : la fermentation ne tarde pas à se manifester, et commence d'autant plus vite que la farine est elle-même plus altérée. De cette rapidité on peut encore déduire une appréciation utile. La seconde partie de l'amidon est destinée aux observations microscopiques; on doit la sécher à demi-température et la conserver jusqu'aux expériences sous le microscope. Quand on soupçonne que la farine proposée contient des mélanges, il peut être utile de soumettre l'amidon à une préparation mécanique, dans le but de classer autant que possible les grains d'amidon par ordre de grosseur, et de rendre par là plus facile la distinction des grains de graines différentes. Cette préparation mécanique consiste seulement en une série d'agitations et de décantations successives en opérant dans un grand verre à pied. Dans la partie la plus lourde sont contenus les grains de fécule, de pommes de terre et de farine de haricots. Dans la partie moyenne se trouvent principalement les grains de maïs.

Le dépôt qui se forme lentement dans la première liqueur laiteuse donnée par la préparation du gluten, doit contenir les grains les plus petits du froment, du seigle, et tous ceux du millet et de l'avoine; il ne renferme certainement pas de grains de haricots et de pommes de terre, qui tous sont assez gros et d'un diamètre assez uniforme.

Les produits des décantations successives doivent être séchés doucement et conservés pour les observations sous le microscope.

Matières arrêtées par le tamis. — Le tamis sur lequel tombent toutes les matières qui s'échappent du linge ou des mains pendant la préparation du gluten retient le son, les débris de tissus cellulaires, les matières étrangères, des petites portions de gluten. Ces dernières doivent être séparées avec soin et réunies à la masse du gluten. La quantité comparative des autres matières permet d'évaluer approximativement le soin avec lequel le son a été séparé, et la propreté de la farine. Leur examen au microscope peut encore amener à découvrir, par les débris de tissu cellulaire, la nature des farines qui ont été mélangées. Je dois dire cependant que, dans toutes mes expériences, j'ai pu reconnaître plus facilement les mélanges en observant l'amidon et la farine elle-même, qu'en examinant ces débris de tissu cellulaire.

Observations au microscope. — J'ai toujours employé, pour mes observations de farines et d'amidons, un microscope de Chevalier, muni d'un appareil de polarisation. Le grossissement qui m'a paru le plus convenable est celui de 300 diamètres, pour lequel les objets sont encore assez vivement éclairés et le champ assez vaste pour qu'on puisse apercevoir nettement un assez grand nombre de grains d'amidon.

Il permet aussi de dessiner facilement à la chambre claire la forme exacte des grains un peu gros, ce qui facilite beaucoup la comparaison de la farine proposée avec des farines de nature déterminée.

Un plus fort grossissement fatigue beaucoup la vue, ne donne pour chaque observation qu'un très-petit nombre de grains d'amidon nettement visibles, et force par suite à multiplier beaucoup les observations.

Pour chaque farine proposée, il faut se mettre au micro-

scope et séparément : la farine elle-même, l'amidon classé en deux, trois et même quatre grosseurs, et enfin les fragments de tissu cellulaire.

En se servant du microscope, on a pour but de reconnaître les mélanges de différentes farines, et on peut arriver, pour un certain nombre, à constater ces mélanges avec certitude, pourvu qu'on ait la patience de multiplier les observations, et qu'on soit bien habitué à l'aspect que présentent les farines pures, préparées spécialement avec des graines bien propres et de bonne qualité.

La nécessité de multiplier les observations résulte de ce que les mélanges ne sont jamais bien homogènes, et que chaque observation ne fait apercevoir qu'un point de la farine proposée.

Quant à la seconde condition que j'ai exposée, la connaissance exacte de l'aspect que présentent sous le microscope les différentes farines pures, son utilité est bien évidente, car il faut distinguer un ou deux grains de l'une de ces farines entourées d'un très-grand nombre de grains de froment.

J'ai pu distinguer très-nettement, par les observations microscopiques, la présence dans la farine de froment d'une très-faible proportion de maïs, d'avoine, de millet, de haricots, de pommes de terre; pour le seigle, au contraire, j'ai toujours eu des résultats un peu incertains. Pour les vesces et les féverolles, les caractères chimiques bien connus me semblent plus nets.

Enfin, pour aucune farine, je n'ai pu fixer mes idées, même approximativement, sur la proportion dans laquelle elles avaient été mélangées.

Je vais considérer les farines qui ont été jusqu'à présent mélangées le plus fréquemment avec la farine de froment, et indiquer pour chacune d'elles les caractères qui peuvent servir à la faire reconnaître avec plus ou moins de certitude.

Seigle. — Le seigle est extrêmement difficile à reconnaître du froment sous le microscope, surtout si on observe l'amidon au lieu de la farine elle-même. La grosseur, la forme des grains, leurs stries, leur coloration par l'iode, leur gonflement par la potasse, la croix noire peu prononcée que fait naître la polarisation de la lumière, tous ces caractères sont extrêmement voisins, sans être identiques, dans les amidons de seigle et de froment.

Il est possible de reconnaître l'amidon du seigle de celui du froment, ou même de distinguer deux échantillons, l'un de froment pur, l'autre de froment mélangé de seigle, quand on sait d'avance que l'un des deux échantillons proposés contient le mélange des deux amidons et que l'autre est de froment pur; mais la différence des caractères est trop peu marquée pour qu'on puisse être certain de la présence d'une petite quantité de seigle, mélangée avec une forte proportion de froment dans l'amidon d'une farine inconnue. Quand on observe la farine elle-même, on éprouve la même difficulté, excepté cependant quand on réussit à rencontrer dans le champ du microscope un de ces petits duvets adhérents à chaque grain de seigle et qui passent dans la farine. Ces duvets sont très-nettement caractérisés; on les reconnaît de suite quand on les a vus une fois. Pour avoir la probabilité de les rencontrer, il faut avoir la précaution d'étendre la farine, seulement humectée, entre deux lames de verre, sans séparer le gluten qui entraînerait à coup sûr ces duvets.

Quand on les a constatés, on est bien certain de la présence du seigle dans la farine proposée; mais la réciproque n'est pas vraie, c'est-à-dire que si l'on ne parvient pas à la rencontrer dans le champ du microscope, on n'est pas en droit de conclure l'absence du seigle.

Il y a donc souvent incertitude au sujet du seigle quand il n'est pas en proportion assez forte pour influer notable-

ment sur la proportion du gluten ou sur le goût du pain, qui est l'indication la plus certaine et la plus sûre de la présence du seigle en notables proportions.

Avoine. — L'avoine est rarement introduite par fraude dans la farine de froment; quand elle est en proportion un peu forte, on constate facilement sa présence par le goût du pain; quand elle se trouve en faible proportion, on peut aisément la découvrir sous le microscope par deux séries d'observations, l'une sur la farine elle-même, l'autre sur les parties les plus légères de l'amidon, séparées par la première décantation après la préparation du gluten.

Pour la farine il faut opérer comme pour le seigle, c'est-à-dire étendre la farine humectée entre deux lames de verre, sans perdre aucune partie de la matière; on reconnaît l'avoine aux barbes très-longues qui proviennent des grains et restent toujours dans la farine. Leur aspect est bien différent de celui des barbes du seigle, surtout quand on les examine à la lumière polarisée.

L'axe et les deux bords sont marqués par des lignes noires fortement accusées, séparées par deux lignes brillantes.

Il s'agit donc seulement de multiplier le nombre des observations, pour être certain de l'absence ou de la présence de l'avoine.

Dans l'amidon il faut chercher l'avoine dans la partie la plus légère, car tous les grains de cette céréale sont extrêmement petits. On les reconnaît, si on a l'habitude de les observer, aux caractères suivants : ils paraissent très-petits et peu transparents à la lumière ordinaire, ils ne présentent aucun point brillant à la lumière polarisée. Ces caractères sont moins tranchés que ceux des barbes d'avoine observables dans la farine, et on ne doit chercher à les utiliser qu'après s'être familiarisé par une longue étude avec l'aspect que présentent les grains d'amidon de l'avoine,

mélangés dans des proportions d'abord très-fortes et ensuite de plus en plus faibles avec les grains les plus petits de l'amidon du froment, du seigle et du millet.

Maïs. — Le maïs est mélangé avec le froment dans un certain nombre de farines provenant des pays étrangers : j'en ai constaté la présence dans tous les échantillons de farine d'Amérique que m'a soumis l'Administration. On peut reconnaître assez nettement sa présence en observant au microscope soit la farine elle-même, soit l'amidon. Comme les grains d'amidon du maïs sont assez réguliers et de diamètre moyen, on doit observer surtout la partie de l'amidon qui s'est déposée la première dans la préparation du gluten, et en séparer les plus gros grains par une décantation rapide, c'est-à-dire qu'il est convenable d'opérer sur la partie moyenne de l'amidon de la farine proposée.

Dans la farine elle-même, humectée et bien étendue entre deux lames de verre, on peut reconnaître le maïs aux débris de tissu cellulaire et à la forme prismatique des grains qui proviennent des parties voisines de l'enveloppe.

Le caractère suivant est beaucoup plus net, et peut être constaté plus facilement dans l'amidon que dans la farine : l'amidon est mouillé avec de l'huile d'olive et bien étendu sur une lame de verre, et ensuite observé successivement à la lumière ordinaire et à la lumière polarisée. A la lumière ordinaire, les grains de maïs paraissent bien ronds (sous le grossissement de 300 diamètres) et présentent tous au centre un point noir bien marqué ; à la lumière polarisée, ils paraissent carrés et divisés en quatre par une croix noire rectangulaire, dont les deux branches sont également foncées ; les quatre angles sont très-brillants. Ce caractère, que les grains d'amidon du maïs présentent seuls (1), per-

(1) Les grains de millet offrent le même aspect à la lumière ordinaire, mais leur diamètre étant beaucoup plus petit, il est impossible de les confondre avec ceux de maïs, et de plus on ne distingue pas la croix noire à la lumière polarisée.

met de reconnaître avec certitude la présence ou l'absence du maïs.

Millet. — Le millet n'est que bien rarement mélangé avec le froment dans les farines commerciales ; son odeur et son goût le feraient facilement reconnaître dans les farines non altérées. Je l'ai constaté dans plusieurs farines fermentées, dans lesquelles il avait peut-être été introduit pour masquer par son goût prononcé celui que développe la fermentation.

L'observation au microscope peut, dans tous les cas, indiquer avec certitude sa présence ou son absence. Comme l'amidon de millet est composé de grains extrêmement petits, il est convenable d'opérer non pas sur la farine elle-même, mais sur les parties les plus légères de l'amidon, sur le dépôt qui se forme lentement dans la première liqueur décantée (préparation du gluten). Dans cette partie légère de l'amidon extrait de la farine proposée, le millet peut se reconnaître aux caractères suivants : ses grains, très-petits, paraissent bien ronds et plus transparents que ceux de l'avoine ; ils présentent tous un point noir au centre ; à la lumière polarisée, les bords des grains sont difficiles à distinguer du fond obscur, le centre est indiqué par un point très-brillant. Ces caractères permettent de reconnaître bien nettement un seul grain de millet dans le champ du microscope. On peut les appliquer sur la farine elle-même, en multipliant le nombre des observations.

Haricots. — Lorsque la farine de haricots a été mélangée dans une proportion notable à la farine de froment, sa présence se décèle pendant la panification et ensuite dans le pain. Lorsque sa proportion est faible, on peut toujours la reconnaître aisément au microscope. La grosseur des grains d'amidon des haricots est assez uniforme et comprise entre celle des plus gros grains et des grains moyens de l'amidon de froment. Par suite, dans l'extraction du gluten de la farine proposée, les haricots se trouvent presque tous

dans la partie la plus lourde de l'amidon. C'est donc cette partie qu'il faut employer de préférence pour les observations microscopiques.

A la lumière ordinaire, les grains de haricots présentent une forme un peu allongée, une enveloppe bien tendue, et deux points noirs assez rapprochés l'un de l'autre sur la face latérale. Observés à la lumière polarisée, ces grains paraissent à peu près ronds; le bord est nettement dessiné par un cercle noir, la surface est divisée par une croix rectangulaire, dont les deux branches sont également foncées; leur intersection est marquée par un point noir de grandes dimensions, et l'intervalle des branches est très-brillant.

L'ensemble de ces caractères est aussi net que ceux présentés par les grains de maïs et de millet, et ne peut pas laisser le moindre doute sur la présence ou l'absence des haricots dans une farine donnée.

Je rappellerai que, pour arriver plus vite et plus sûrement au résultat, il faut observer l'amidon et non pas la farine; il faut chercher le millet et l'avoine dans la partie la plus légère, le maïs dans la partie moyenne et les haricots dans la plus lourde.

Pommes de terre. — La fécule de pommes de terre est facile à reconnaître dans la farine et surtout dans la partie la plus lourde de l'amidon. Plusieurs méthodes ont été proposées par différents chimistes, notamment par M. Payen, pour constater au microscope la présence d'une petite quantité de fécule dans la farine de froment; celle qui me paraît en même temps la plus simple et la plus sûre est l'observation directe de l'amidon aux deux lumières. A la lumière ordinaire, les grains de fécule ont un facies bien caractérisé; à la lumière polarisée, leur surface présente deux branches hyperboliques, inégalement noires, dont les sommets sont plus marqués et plus déliés. — Je n'ai pas besoin de rappeler les procédés proposés par M. Roland et M. Denny,

ils sont décrits en détail dans les *Bulletins de la Société d'Encouragement*. Les caractères que je viens d'indiquer sont très-nets et applicables à tous les cas qui peuvent se présenter.

Vesces et féverolles. — Ces deux substances peuvent être facilement constatées dans les farines en suivant la méthode que M. Denny a décrite dans les *Bulletins de la Société d'Encouragement*. La farine est appliquée sur les parois intérieures d'une petite capsule de porcelaine, et soumise successivement aux vapeurs d'acide azotique et d'ammoniaque. Toutes les parties qui appartiennent aux vesces et féverolles se colorent en rouge très-foncé, tandis que le reste de la farine est seulement jauni. L'examen sous le microscope, de la matière rougie, permet de reconnaître les grains colorés en rouge, et par conséquent d'apprécier avec une certaine approximation la proportion des vesces et féverolles dans la farine proposée.

Ce caractère est très-net et c'est le seul cas dans lequel il est possible d'apprécier, dans les mélanges de substances diverses à la farine de froment, la proportion des matières mélangées.

Riz. — Le riz est assez difficile à reconnaître dans les farines; on peut cependant le distinguer, sous le microscope, aux fragments anguleux du périsperme. On doit les chercher dans la farine elle-même et surtout dans les parties lourdes de l'amidon. Il faut une grande habitude pour les reconnaître d'une manière certaine, surtout quand la proportion de riz mélangé au froment est très-faible. La distinction est alors un peu plus facile que celle du seigle, mais elle n'est pas à beaucoup près aussi nette que celle de la fécule, du maïs, du millet, des haricots et de l'avoine.

La détermination du gluten et la panification ne peuvent non plus fournir que des caractères peu prononcés quand la proportion du riz n'est pas très-notable.

Sarrasin. — Le sarrasin est plus facile à distinguer par

la panification que par l'examen microscopique ; il donne au pain un goût spécial, qu'il est difficile de confondre avec aucun autre. Pour le reconnaître dans la farine, il faut commencer par séparer le gluten et les parties les plus légères de l'amidon. Dans les parties un peu lourdes, on reconnaît le sarrasin à la présence de petites masses anguleuses, prismatiques, analogues pour l'aspect à l'amidon en aiguilles du commerce.

Graine de lin. — Cette substance est très-rarement mélangée à la farine de froment, au moins pour celle vendue à Paris. On peut la reconnaître assez sûrement sous le microscope à la présence de petits fragments carrés, presque uniformes, colorés en rouge brun, et ne changeant pas d'aspect quand on dissout l'amidon dans la potasse, en employant une dissolution renfermant 12 à 14 pour 100 d'alcali.

Résumé.

D'après tous ces caractères on peut, jusqu'à un certain point, distinguer les farines différentes qui ont été mélangées à celle de froment dans un échantillon donné, en opérant de la manière suivante :

Dans une première opération, on constate la présence ou l'absence des vesces et féverolles par la coloration en rouge indiquée précédemment; le microscope sert à évaluer la proportion de ces substances.

Dans une seconde série d'expériences sur la farine elle-même, on cherche à reconnaître au microscope les duvets de seigle ou d'avoine, qu'il est très-facile de distinguer les uns des autres. Les mêmes observations peuvent indiquer par la forme des débris de tissu cellulaire, par les fragments de périsperme, la présence du riz, du maïs et du sarrasin. En traitant la farine, sur la lame de verre, par une dissolution de potasse, on peut distinguer les fragments carrés et rouges, caractéristiques de la graine de lin.

Dans une troisième série d'expériences, on observe l'amidon obtenu par la préparation du gluten, et on le divise en trois parties, par agitations et décantations successives.

Dans la partie la plus légère, qui ne renferme que les grains les plus fins, on cherche le millet et l'avoine en observant alternativement à la lumière ordinaire et à la lumière polarisée. Les grains ronds avec un point noir au centre, devenant noirs avec le centre brillant, à la lumière polarisée, indiquent le millet; les grains opaques qui disparaissent presque complétement par la polarisation de la lumière, sont caractéristiques de l'avoine.

Dans la partie moyenne, il faut chercher surtout le maïs, très-facile à reconnaître sous le microscope : les grains ronds avec un point noir au centre, devenant carrés, avec une croix noire rectangulaire, et les quatre angles très-brillants à la lumière polarisée indiquent avec certitude la présence du maïs.

La partie la plus lourde de l'amidon est celle qui peut contenir le plus de substances différentes du froment. C'est dans cette partie qu'on doit chercher la fécule, les haricots, le riz et le sarrasin. Il faut multiplier les observations en passant, pour chacune d'elles, de la lumière ordinaire à la lumière polarisée.

La fécule se reconnaît à la grosseur des grains, à leur facies tout particulier, aux deux branches hyperboliques noires que fait apparaître la polarisation de la lumière.

Les haricots se distinguent par les grains un peu allongés, portant deux petits points noirs très-rapprochés, à la croix noire rectangulaire, avec un pâté noir au centre, le contour circulaire noir et les intervalles très-brillants, auxquels donne lieu la polarisation.

La présence du riz est indiquée par les fragments angulaires du périsperme, presque transparents à la lumière ordinaire, et qu'il est difficile de reconnaître si on n'a pas une grande habitude de les observer.

Enfin des agglomérations prismatiques analogues aux aiguilles de l'amidon du commerce décèlent la présence du sarrasin.

Par ces expériences, les vesces, les féverolles, le millet, l'avoine, le maïs, les haricots, la pomme de terre, la graine de lin et même le sarrasin, sont faciles à constater avec netteté. — Le riz est toujours difficile à reconnaître quand il est en faible proportion; le seigle ne peut être indiqué que par les petites barbes qu'il faut chercher avec patience dans la farine.

Azote et matières minérales. — Les farines contiennent des substances azotées, qui n'ont pas, comme le gluten de froment, la propriété de se réunir par malaxation. On pourrait évaluer leur proportion avec une exactitude bien suffisante, en dosant l'azote et calculant la quantité des matières organiques azotées, s'il était bien démontré que ces matières renferment toutes à peu près la même proportion d'azote.

Il ne faut pas attacher une trop grande importance à ce dosage. La bonne qualité du pain dépend principalement de l'absence ou de la très-faible proportion des farines autres que celle de froment, et du bon état de conservation de cette dernière. Ces deux points sont éclaircis par la séparation et le dosage du gluten. S'il se rassemble facilement, s'il a les propriétés caractéristiques d'une bonne qualité de froment, si sa proportion est comprise entre les limites ordinaires de 9 à 11 pour 100, on peut être assuré que le pain fait avec la farine sera bon, que les farines étrangères sont en proportion trop faible pour influer d'une manière notable sur sa qualité.

C'est donc le gluten qu'il faut examiner avec le plus de soin. Quant à l'azote, son dosage n'indique nullement l'absence de farines étrangères, ni même le bon état de la farine de froment. Il ne peut donc être qu'un renseignement utile

à connaître, mais duquel il faut se garder de tirer une conclusion, au moins autant que sa proportion est comprise entre certaines limites.

La question de l'action de l'azote comme principal élément nutritif est d'ailleurs trop controversée pour qu'on puisse classer les farines d'après la proportion d'azote qu'elles renferment.

Les matières minérales existent dans toutes les farines, en faible proportion, et doivent cependant être très-utiles dans l'alimentation. Elles ne peuvent être déterminées que par l'incinération dans une capsule de porcelaine et sous une moufle chauffée au rouge sombre seulement. La forte proportion des sels alcalins fusibles rend très-difficile l'incinération complète. Si lentement qu'on élève la température, on ne parvient pas à éviter la fusion, qui empêche la combustion du charbon. Il faut alors traiter les cendres plus ou moins noires par l'eau, afin de dissoudre les sels alcalins, et continuer l'incinération sur la partie insoluble. La dissolution est évaporée à sec, et le poids du résidu ajouté à celui des cendres donne la somme des matières minérales de la farine. Cette opération est longue et ne peut pas donner de résultat exact : l'incinération doit faire perdre une partie des sels minéraux contenus, et surtout changer la nature des combinaisons. Elle ne doit être faite que dans le cas où l'on soupçonne l'introduction frauduleuse de sels minéraux blancs dans la farine, cas extrêmement rare, parce que la fraude est trop facile à découvrir. Les cendres de froment sont composées principalement de silice, acide phosphorique, alcalis et chaux : elles ne renferment que très-peu de magnésie, d'acide sulfurique et d'acide carbonique.

Je donne dans le tableau B la composition des cendres de pains reconnus de bonne qualité, qui ne diffèrent des cendres de farine de froment que par le sel ajouté dans la

panification, et par une petite proportion de sulfate de chaux, provenant de l'eau de puits que les boulangers emploient de préférence à l'eau pure.

Pour terminer le chapitre de l'examen des farines, je donnerai les résultats numériques obtenus avec différentes farines pour l'eau et le gluten.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
Eau hygrométrique pour 100 de farine.	16,70	17	17	16	12	14	13	13	14	14
Gluten sec.....	9,39	10,60	9	10,65	"	10,12	10,06	11	9,80	9

EXAMEN DES PAINS.

Dans les circonstances ordinaires on doit examiner les pains pris chez les boulangers sans connaître exactement la nature des farines, le mode de fabrication, la durée de la cuisson et même le temps qui s'est écoulé depuis la sortie du four. Les résultats qu'on peut obtenir ne sont pas toujours complets et sont nécessairement rapportés à l'état du pain au moment où il est mis en expérience. Il serait très-utile de connaître le temps écoulé depuis la sortie du four et la perte de poids du pain par dessiccation; par là on serait en mesure d'étudier la loi de la dessiccation depuis la cuisson, et de déterminer avec une plus grande certitude la proportion de farine employée pour produire les pains proposés.

---

(1) Farine des environs de Bordeaux, tenant 23,39 pour 100 de son.

(2) Farine première qualité, achetée chez un boulanger de Paris.

(3) Farine première qualité, achetée chez un boulanger de Paris.

(4) Farine première qualité, achetée chez un boulanger de Paris.

(5) Farine de marrons d'Inde.

(6), (7), (8), (9), (10). Farines provenant d'Amérique, envoyées de Cherbourg et du Havre à l'Administration. Elles sont fermentées et contiennent un peu de seigle et de maïs. Elles donnent du pain de très-mauvaise qualité. On n'a pu les employer pour la panification qu'en les mélangeant avec une forte proportion de farine de froment.

Les opérations nécessaires pour apprécier la qualité des pains sont les suivantes :

1°. Examen des caractères extérieurs, du degré de cuisson, de l'odeur, du goût, du durcissement par dessiccation spontanée;

2°. Détermination de l'eau hygrométrique dans la mie et dans la croûte, et par suite de la proportion des matières sèches que renferme le pain;

3°. Incinération de ces deux parties séparées, et calcul de la proportion de farine sèche employée pour produire 100 parties de pain. Dans le cas où on connaît la farine employée et ses proportions d'eau, on peut calculer le rendement de la farine en pain;

4°. Analyse des cendres, dosage du sel, recherche des matières minérales qui auraient pu être introduites pendant la panification;

5°. Recherche des farines diverses qui auraient pu être mélangées à celle de froment.

§ I. — *Caractères extérieurs.*

Le jugement à porter sur la qualité du pain est basé en grande partie sur la consistance, l'odeur et le goût de la mie et de la croûte, et sur le plaisir qu'on éprouve en les mangeant. On ne peut comparer les pains entre eux sous ce rapport qu'en les examinant dans des conditions semblables, à peu près le même temps après la cuisson. Ils devraient être examinés de douze à dix-huit heures après leur sortie du four, c'est-à-dire dans l'état le plus ordinaire de la vente par les boulangers.

On pèse le pain entier et on le coupe en deux parties égales : l'une est destinée à la détermination de l'eau hygrométrique, et doit être pesée de suite; la seconde est consacrée à l'examen des caractères extérieurs.

On tient note de l'aspect, de l'odeur, du goût et de la consistance de la mie et de la croûte, et par ces caractères

on peut souvent découvrir quels mélanges de farines ont été faits, en quel état de conservation était la farine de froment.

Le seigle, les haricots, le sarrasin, les pommes de terre, etc., se reconnaissent aisément au goût et à l'odeur, même quand leur proportion est très-faible. Le mélange d'une proportion notable de maïs rend la mie un peu gluante et donne une couleur jaunâtre assez prononcée. Les farines de froment fermentées produisent des pains dont la mie est lourde, mal levée et très-gluante : en outre ces pains ont une odeur indéfinissable et désagréable, qu'il est facile de reconnaître quand on l'a sentie une seule fois; le goût est aigrelet et la digestion difficile.

On peut distinguer encore assez nettement l'odeur et le goût des farines fermentées en présence d'une proportion notable de maïs et de seigle.

A ces premières indications il faut joindre celle que donne le durcissement spontané d'un certain poids du pain proposé.

Les pains faits avec de la bonne farine de froment durcissent lentement, en perdant leur eau hygrométrique sans contracter de mauvais goût.

Les pains faits avec des farines mélangées durcissent presque tous beaucoup plus vite. Le marron d'Inde, la pomme de terre, les haricots, le riz, sont les substances qui accélèrent le plus le durcissement; le pain ne devient pas mauvais, ne contracte aucun goût nouveau; il reste toujours aussi bon quand on le trempe dans du bouillon.

Au contraire, le pain fait avec des farines en fermentation durcit avec une grande rapidité, et devient de plus en plus mauvais à mesure qu'il est plus desséché. Son goût aigrelet devient plus prononcé, et très-souvent le pain se recouvre de moisissures en moins de quatre jours, bien que conservé dans un endroit sec; ce caractère est en relation directe avec celui que j'ai indiqué pour les farines

fermentées, l'altération rapide de l'amidon sous l'eau.

Au point de vue scientifique, il y aurait intérêt à faire une série d'expériences sur la dessiccation spontanée des pains de bonne qualité dans des conditions déterminées. Des nombreuses expériences que j'ai faites à ce sujet, il résulte que la mie, conservée dans une capsule et dans une chambre maintenue à la température constante de 18 à 20 degrés, perd progressivement de son poids, rapidement d'abord, très-lentement ensuite, et n'arrive à un état hygrométrique stationnaire qu'au bout de huit à neuf jours. Elle retient alors environ 10 pour 100 d'eau, proportion peu différente de celle que conserve la belle farine de froment dans les mêmes conditions. Exposées dans une atmosphère plus humide, la mie et la farine réabsorbent à peu près la même quantité d'eau. Ces résultats me paraissent démontrer que la mie des pains de bonne qualité diffère très-peu de la farine, et par suite que dans la fabrication du pain la partie de la farine qui produit la mie n'éprouve pas de notable altération.

Il semble en résulter également que le durcissement des pains provient seulement de la dessiccation et n'est pas accompagné d'actions chimiques.

Il n'en est probablement pas de même pour les pains faits avec des mélanges de farine, et principalement pour ceux fabriqués avec des farines fermentées. Le durcissement très-rapide et la différence de faculté hygrométrique entre la mie desséchée spontanément et la farine correspondante indiquent une action chimique qu'il m'a été impossible d'étudier.

§ II. — *Détermination de l'eau hygrométrique.*

Pour avoir assez exactement la proportion d'eau que renferme un pain, il est essentiel d'opérer sur le pain tout entier, ou au moins sur un poids assez considérable, et sur une portion choisie de manière à bien représenter la

moyenne proportion de mie, de croûte, des parties bien cuites et de celles moins chauffées. Dans la plupart des pains on peut estimer avec une approximation suffisante la division en deux parties symétriques, en sorte qu'on peut se contenter d'opérer sur l'une des deux moitiés. Plus rarement, dans les pains qui présentent une cuisson bien uniforme, on peut opérer sur le quart; jamais on ne doit prendre une fraction plus petite, parce que les résultats ne seraient plus applicables au pain tout entier.

La condition d'opérer sur une portion très-notable du pain ne serait pas toujours absolue si on tenait à doser seulement l'eau hygrométrique; ainsi, pour les pains longs, on aurait une approximation bien suffisante en opérant sur une tranche prise vers le milieu du pain. Je me suis assuré par plusieurs expériences, sur une tranche et sur le même pain tout entier, que la différence entre les deux proportions d'eau ainsi déterminées est très-faible.

Après la dessiccation, il convient toujours de faire l'incinération de la mie et de la croûte, afin de pouvoir calculer, comme je l'indiquerai plus loin, la proportion de farine employée dans la fabrication du pain. Le résultat de ce calcul ne peut être un peu exact que si l'on opère sur une portion très-notable et représentant bien exactement la moyenne du pain entier. J'ai toujours obtenu des résultats concordants en opérant sur les pains entiers, et même sur la moitié des pains; bien rarement l'emploi du quart des pains m'a donné des résultats satisfaisants.

La condition de dessécher et d'incinérer soit les pains entiers, soit les moitiés seulement, est assez embarrassante, parce que la dessiccation est d'autant plus difficile à conduire qu'on agit sur un poids plus considérable. Je conseille vivement de ne pas s'arrêter à cette difficulté, parce qu'on peut tirer une vérification précieuse de la comparaison des proportions de matières sèches et de farine sèche, données par la dessiccation et par l'incinération. Outre cette vérifi-

cation très-importante, on tire de la comparaison des deux nombres la proportion de matière organique perdue pendant la cuisson, et l'influence de la forme des pains sur le rendement de la farine.

Dans mes expériences je considère comme *croûte* toutes les parties du pain qui paraissent avoir subi dans la cuisson une décomposition plus ou moins forte; je ne considère comme *mie* que les parties qui n'ont pas perdu de leur substance organique. La séparation des deux parties doit être faite immédiatement après la pesée, à l'aide d'un couteau coupant très-bien. La mie et la croûte sont pesées séparément, divisées à la main en très-petits fragments et placées dans des capsules en porcelaine.

Pour tous les pains que j'ai examinés, j'ai fait le calcul de la proportion de mie et de croûte contenues dans 100 parties de pain, et j'ai pris le rapport de la croûte à la mie. Ces nombres mettent en évidence, pour les pains de même forme, le degré de cuisson qui dépend aussi bien de la durée que de la température du feu, et pour les pains différents, l'influence de la forme sur la proportion de mie et de croûte, et comme conséquence sur le rendement de la farine en pain.

Pour les pains de 2 kilogrammes, dits *de maçon*, bien cuits et de bonne qualité, la proportion de mie varie ordinairement entre 70 et 75 pour 100, et le rapport de la croûte à la mie de 0,43 à 0,33.

Dans les pains de 2 kilogrammes, dits *de fantaisie*, plus allongés que les précédents, la proportion de mie est notablement plus faible et dépasse rarement 70 pour 100; elle descend à 60 pour 100 dans les pains trop cuits; le rapport de la croûte à la mie est généralement compris entre 0,60 et 0,43.

Pour les pains fendus, dits *de marchands de vin*, encore plus allongés, le rapport de la croûte à la mie varie entre 0,78 et 0,90. Ils sont assez souvent peu cuits et la croûte

est peu colorée, mais très-ferme. La proportion de mie dépasse peu 55 pour 100 : aussi pour cette forme spéciale le rendement de la farine est-il très-faible.

Les pains rondins, plus ou moins allongés, se rapprochent des pains de maçon; le rapport de la croûte à la mie est ordinairement compris entre 0,50 et 0,60, excepté cependant pour ceux de 1 $\frac{1}{2}$ kilogramme, pour lesquels la proportion de croûte plus forte, atteint 45 pour 100 du poids du pain.

Enfin dans les miches de 2 kilogrammes, le rapport de la croûte à la mie s'écarte très-peu de 0,50 ; la proportion de mie est ordinairement comprise entre 63 et 68 pour 100, suivant le degré de cuisson.

Pour les pains d'une forme déterminée, le mode de cuisson devient manifeste par la comparaison de l'apparence avec la proportion de la croûte. Une cuisson rapide dans un four très-chaud donne presque toujours une croûte brûlée et une mie mal cuite, retenant beaucoup d'eau. Les pains soumis à une cuisson plus prolongée, dans un four chauffé modérément, offrent une croûte bien colorée, épaisse, et une mie bien cuite renfermant peu d'eau.

Les pains fabriqués avec des farines fermentées, mélangées dans une forte proportion avec des farines de bonne qualité, ne peuvent être rendus passables que par une cuisson lente et prolongée pendant une heure. Ces mêmes pains, cuits dans les conditions ordinaires, présentent toujours une mie gluante et de goût plus ou moins désagréable.

La dessiccation de la mie et de la croûte devrait être faite dans une étuve à air chaud, maintenue à la température constante de 110 à 115 degrés: mais il faudrait dans presque tous les laboratoires actuellement existants faire construire une étuve spéciale, de dimension assez grande pour qu'on puisse opérer en même temps sur plusieurs échantillons, c'est-à-dire sur plusieurs fois 1 ou 2 kilogrammes de pain.

Je n'ai pas pu faire construire cet appareil dans les laboratoires de l'Ecole des Mines, et j'ai été forcé d'opérer la dessiccation sur les grands bains de sable dont je me sers depuis très-longtemps. Bien que je fusse habitué à diriger le feu de manière à maintenir la température sensiblement constante, il m'a fallu une surveillance de tous les instants pour empêcher le fond des capsules de trop chauffer. Je n'ai pas besoin d'ajouter qu'il a été nécessaire de retourner très-fréquemment les matières dans les capsules pour rendre la dessiccation uniforme dans toute la masse. A ces inconvénients inhérents à l'emploi des bains de sable, il convient d'ajouter que la dessiccation est nécessairement très-lente, et n'exige pas moins de deux jours entiers. Dans un laboratoire destiné spécialement à l'examen des pains, une étuve serait indispensable.

Sur le bain de sable il convient d'élever lentement la température jusqu'à la fin de la dessiccation. Pendant les douze dernières heures, le sable, à l'endroit le plus chaud, doit indiquer de 120 à 125 degrés; un thermomètre à mercure entièrement plongé dans le pain doit alors marquer de 115 à 118 degrés.

On reconnaît que la dessiccation est parfaite aux caractères suivants : la mie est devenue légèrement jaune à la surface des fragments, et son poids reste stationnaire dans deux pesées faites à un intervalle de six heures. L'expérience doit être considérée comme manquée quand certaines parties de la mie ou de la croûte sont caramélisées et s'attachent au fond des capsules.

Quand on opère sur des pains de mauvaise qualité, il faut encore plus de précautions, et ne pas élever la température au delà de 110 degrés; la mie chauffée à 120 degrés perdrait une notable proportion d'eau de combinaison, et les pesées indiqueraient moins de matières sèches que les pains n'en contiennent réellement. Cette décomposition partielle est mise en évidence par le désacord entre

la proportion des matières sèches et celle de la farine sèche, calculée par les cendres.

Il est essentiel de peser très-rapidement la mie et la croûte desséchées, parce que ce sont des substances très-hygrométriques, absorbant en peu de temps une notable proportion de l'eau atmosphérique.

Les poids obtenus permettent de calculer en centièmes l'eau hygrométrique et les matières sèches contenues dans la mie, dans la croûte et dans le pain entier.

Les pains de bonne qualité, bien cuits, considérés dix-huit heures après la sortie du four, contiennent de 33 à 34 pour 100 d'eau; la mie en donne 42 à 43 pour 100 et la croûte 17 à 18 pour 100. Dans les pains entiers la proportion d'eau est assez variable avec la forme et avec le mode de cuisson. Dans les échantillons de toute nature que j'ai eu la mission d'examiner, j'ai trouvé pour limites extrêmes de la proportion d'eau :

Pour la mie	40	et	48	pour 100.
Pour la croûte.....	17		27	»
Pour le pain.....	30		41	»

Les pains cuits lentement, dont la croûte bien colorée est très-résistante, sont ceux qui renferment la plus faible proportion d'eau. Ceux dont la croûte est brûlée retiennent presque toujours beaucoup d'eau dans la mie. Il en est de même de ceux fabriqués, sans précaution spéciale dans la cuisson, avec des farines avariées.

Dans le tableau A, joint au Mémoire, j'ai réuni un certain nombre d'exemples des résultats obtenus avec des pains de formes et de qualités différentes.

§ III. — *Incinération.*

L'incinération de la mie et de la croûte desséchées exige de très-grandes précautions, parce qu'on opère sur des masses considérables, et qu'il faut éviter : 1° la perte des sels

que pourraient entraîner la vapeur d'eau et les produits volatils qui se dégagent pendant la carbonisation, si la température était élevée très-rapidement; 2° l'agglomération des sels alcalins, qui sont en forte proportion dans les cendres.

Elle ne peut réussir que dans des capsules de porcelaine, sous une grande moufle, chauffée progressivement jusqu'au rouge sombre. On avance peu à peu les capsules vers le fond de la moufle, de manière à produire lentement la décomposition et l'inflammation de la matière organique. Quand la flamme a cessé, on peut chauffer au rouge sombre et placer les capsules dans le fond de la moufle, en les inclinant vers l'entrée, afin que l'air puisse arriver facilement sur le charbon qui reste à brûler. On entretient le feu tant qu'il reste du charbon, en ayant soin que la moufle ne soit jamais au rouge vif. La combustion du charbon provenant de 2 kilogrammes de pain exige de trois à quatre heures; elle est d'autant plus longue, les cendres sont d'autant moins blanches et les résultats d'autant plus incertains, qu'on a chauffé plus fortement.

Quand on s'aperçoit que les cendres encore noires tendent à s'agglomérer, il faut retirer les capsules de la moufle, laisser refroidir, bien porphyriser les matières, et recommencer l'incinération à une température plus basse.

Les cendres devenues bien blanches sont pesées tout de suite après leur refroidissement et conservées pour l'analyse. Des poids obtenus on déduit la proportion de cendres pour 100 parties de mie, de croûte et de pain.

La proportion est un peu plus faible dans la mie que dans la croûte; pour le pain lui-même, elle est variable avec la nature et avec le rendement des farines : elle est ordinairement comprise entre 0,60 et 0,80 pour 100 de pain.

La détermination des cendres donne les moyens de calculer la proportion de farine sèche employée pour produire le pain, avec une assez grande exactitude pour les pains de

bonne qualité, et au contraire avec peu de certitude quand les pains proviennent de farines altérées. Je considère d'abord le premier cas, c'est-à-dire les pains faits avec de bonnes farines.

Les bases du calcul sont les suivantes :

On peut admettre que dans la panification la pâte mise au four est sensiblement homogène, et contient à peu près la même proportion de matières minérales dans toutes ses parties ; cette homogénéité n'est pas sensiblement modifiée par la cuisson, au moins dans les conditions ordinaires de fabrication. D'après cela, le rapport entre les deux nombres qui expriment la proportion de cendres dans la croûte et dans la mie, représente la proportion de mie à laquelle aurait donné lieu la partie de la pâte transformée en croûte. Si on multiplie ce rapport par la proportion de croûte contenue dans 100 parties de pain, et si on ajoute le produit à la mie, la somme A représentera la mie qu'aurait produite la quantité de farine employée pour 100 parties de pain.

En considérant ensuite que la cuisson n'a fait éprouver à la mie aucune perte sensible de matière organique, on peut admettre que la mie desséchée représente presque exactement la farine sèche employée pour la produire. Par conséquent, en multipliant la somme A, qu'on pourrait appeler pain évalué en mie, par la proportion de matière ou farine sèche contenue dans la mie, on aura la proportion de farine sèche qui a donné 100 parties de pain.

Ce résultat s'applique à l'état hygrométrique du pain au moment de sa mise en expérience. Pour le rapporter au moment de la sortie du four, il faudrait connaître le poids du pain à cet instant. Connaissant le poids de la farine sèche, il sera facile de calculer la proportion de farine ordinaire, et son rendement en pain, si l'on en a pu déterminer en même temps l'état hygrométrique de la farine.

Exemple. Si la farine contient 17 pour 100 d'eau, il faudra diviser le nombre obtenu pour la farine sèche par

83 pour avoir la proportion de farine à 17 pour 100 d'eau produisant 100 parties de pain, et ensuite diviser 1000 par la proportion de farine ordinaire pour avoir le rendement en pain de 100 parties de farine.

La comparaison des deux nombres qui représentent la proportion de farine sèche employée et celle de matières sèches contenues dans 100 parties de pain, doit donner un excès par le premier ; la différence représente, si les opérations ont été bien faites, la perte de matière organique pendant la cuisson, perte entièrement due à la formation de la croûte.

La perte est variable avec le degré de cuisson, avec la proportion de croûte, et par suite avec la forme des pains : elle est d'autant plus grande que laproportion de croûte est plus forte et que cette croûte est plus brûlée.

Dans les pains de 2 kilogrammes, dits de fantaisie, la perte de matière organique est comprise entre 1 $\frac{1}{2}$ et 3 pour 100 de la farine sèche employée ; pour les pains de maçon, elle est un peu moins forte, et comprise ordinairement entre 1 $\frac{1}{4}$ et 2 pour 100.

Pour les pains très-allongés, comme ceux de marchand de vin et les rondins d'un petit diamètre, la perte varie de 3 à 4 pour 100. Dans les pains rondins d'un fort diamètre, elle se rapproche beaucoup de 2 pour 100. Il en est de même dans les miches, quand la cuisson a été convenable.

Le calcul du rendement de la farine conduit à des résultats intéressants et démontre que, pour les pains de bonne qualité, à peu près également cuits, le rendement dépend de la forme des pains. J'ai déduit d'un très-grand nombre d'expériences les moyennes suivantes : elles se rapportent à des pains fabriqués avec de bonnes farines de froment, mis en expérience dix-huit heures environ après leur sortie du four. La farine contenant 17 pour 100 d'eau hygrométrique, 100 parties de farine produisent :

125 à 130 de pains de maçon de 2 kilogrammes ;
120 à 125 de pains de fantaisie de 2 kilogrammes ;
112 à 122 de pains très-allongés ;
120 à 128 de pains rondins, suivant le diamètre ;
125 à 135 de miches de 2 kilogrammes suivant la cuisson et l'épaisseur de la mie.

Je n'ai pas eu l'occasion de déterminer la perte que les différents pains éprouvent pendant les dix-huit premières heures après leur sortie du four ; il semble résulter de quelques expériences isolées que les pains peuvent perdre de 3 à 5 pour 100 de leur poids. Si ce chiffre est vérifié par de nouvelles observations, les nombres précédents conduisent à ce résultat, que, pour les miches, les rondins et les pains de maçon convenablement cuits, le rendement moyen de la farine ordinaire se rapproche beaucoup de 133 ; que, pour les pains de fantaisie, presque toujours portés à domicile, le rendement moyen est compris entre 125 et 130 ; et enfin que, pour les pains très-allongés, il peut être souvent inférieur à 120.

En appliquant la méthode précédemment indiquée aux pains fabriqués avec des farines altérées ou mélangées, je n'ai pas toujours obtenu une concordance satisfaisante entre les proportions de farine sèche et de matières sèches. Presque toujours le calcul de la farine employée a donné un nombre inférieur à celui des matières sèches, dosées directement par la dessiccation. J'ai d'abord attribué cette discordance à ce que la dessiccation avait été faite à une température trop élevée, et à ce qu'une partie de la mie avait été décomposée. Mais en recommençant les expériences sur les mêmes pains, je suis retombé sur le même résultat. En suivant le mode de calcul adopté pour passer des cendres à la farine employée, il est facile de se convaincre que la discordance provient de ce qu'à la température de 115 à 120 degrés la mie des pains de mauvaise qualité perd une notable proportion d'eau de combinaison.

En opérant la dessiccation à une plus basse température, on obtient la vérification désirée. C'est pour ce motif que, dans le paragraphe précédent, j'ai indiqué 110 degrés comme la température la plus élevée à laquelle on doit soumettre les pains reconnus de mauvaise qualité, soit par leur goût, soit par la nature des farines employées. La dessiccation est difficile, et on ne peut jamais affirmer qu'elle soit complète.

Je ne suis pas en mesure de donner l'explication de ce fait, qui me paraît très-important; je désire seulement attirer l'attention des chimistes, qui s'occupent spécialement de ces questions, sur la facilité bien plus grande avec laquelle les pains faits avec des farines avariées perdent une certaine proportion d'eau de leur substance organique.

Je dois encore faire observer que tous les pains qui m'ont donné ce singulier résultat contenaient une très-forte proportion d'eau hygrométrique, 5 à 6 pour 100 de plus que les pains de même forme, de même apparence extérieure, mais reconnus de très-bonne qualité par leur goût.

Dans le tableau A je donne les nombres obtenus dans l'examen d'un certain nombre de pains, pour les cendres, pour la farine employée et pour le rendement de la farine. Les nos 15, 16, 17, 20 et 21 sont des exemples de la discordance dont je viens de parler, discordance qui pourrait servir à constater la mauvaise qualité des pains, si ce fait n'était déjà démontré par d'autres caractères.

Pour ces pains, il ne faut pas considérer comme exacts les nombres obtenus pour les matières sèches, pour la farine employée et pour le rendement de la farine en pain : les deux premiers sont certainement trop faibles et le dernier trop fort; il faut recommencer la dessiccation à plus basse température, si l'on a encore une quantité suffisante du même pain à sa disposition.

§ IV. — *Analyse des cendres.*

Les cendres de pain sont composées principalement de phosphates; les bases sont les alcalis, la chaux et l'oxyde de fer; elles contiennent une faible proportion de silicates alcalins, et laissent dans les acides un faible résidu de 2 à 5 pour 100, composé d'argile et sable.

Les acides sulfurique, chlorhydrique et carbonique n'entrent que pour une très-faible proportion.

J'ai réuni, dans le tableau B, la composition des cendres de dix échantillons de pains faits avec des farines de froment de bonne qualité, et j'ai calculé, au moyen de l'acide chlorhydrique dosé, la proportion de sel employé. Elle est assez variable, de $0^{gr},17$ à $0^{gr},78$ par kilogramme de pain, mais paraît se rapprocher de $0^{gr},45$.

Au point de vue spécial de l'examen pratique de la quantité des pains, l'analyse des cendres ne présente pas un intérêt évident quand leur proportion est comprise dans les limites ordinaires, c'est-à-dire entre 0,60 et 0,80 pour 100 de pain: il faudrait y chercher principalement les sels ou les produits de la décomposition des sels minéraux que certains boulangers introduisent parfois en minime proportion, le sulfate de cuivre, le sulfate de magnésie, l'alun, etc. M. Kuhlmann a décrit depuis longtemps les méthodes qui peuvent servir pour les reconnaître; ses procédés sont décrits avec détail dans le *Traité de Chimie* de M. Dumas, et il ne me reste rien à dire à ce sujet.

Dans le cas où la proportion de cendres est très-forte, il y a lieu de faire l'analyse, afin de reconnaître la nature de la substance minérale mélangée à la farine. Je n'ai aucune méthode nouvelle à présenter au sujet de cette analyse.

§ V. — *Des mélanges.*

Quand on a complété les expériences indiquées précédemment, il reste à déterminer si le pain proposé a été produit avec des farines mélangées ou avec de la farine de froment employée seule.

La présence des farines de seigle, de haricots, de maïs, etc., devient évidente par le goût spécial que prend le pain, quand ces farines sont introduites en proportion notable. L'odeur et le goût, le durcissement plus ou moins rapide par dessiccation spontanée, sont les indices les plus certains des mélanges. Quand ces caractères font défaut, c'est-à-dire quand les farines autres que celles de froment sont en très-faible proportion, on est obligé de recourir au microscope, et de chercher à reconnaître les grains d'amidon de nature différente.

Cette recherche peut rarement conduire à un résultat satisfaisant, parce que les grains sont en partie déformés pendant la cuisson. Il en résulte que, pour obtenir un ensemble complet de résultats, il faut examiner en même temps la farine employée pour la fabrication du pain.

Dans ce cas on détermine,

Dans la farine : l'eau hygrométrique, la proportion et la qualité du gluten, et par suite l'état de plus ou moins bonne conservation de la farine de froment, et son mélange probable avec d'autres farines. Au microscope on reconnaît si la farine contient du maïs, du millet, de l'avoine, des haricots, de la fécule, du riz, du sarrasin, de la graine de lin. Par une courte opération chimique, on s'assure de l'absence ou de la présence des vesces et des féverolles. — Le seigle peut être quelquefois reconnu avec certitude ; d'autres fois il reste dans le doute.

Dans le pain : l'eau hygrométrique, la proportion de mie et de croûte, celle des cendres ; on calcule la proportion de farine sèche, qui sert de contrôle à la dessiccation et fait connaître au besoin si le pain est de mauvaise qualité ; on calcule le rendement de la farine en pain, et en dosant le chlore seulement dans les cendres on peut évaluer en peu de temps la proportion de sel employé par le boulanger. L'examen des caractères extérieurs du pain, son goût, son odeur, la rapidité avec laquelle il durcit, permettent de se rendre compte des conditions de la fabrication, et viennent donner un contrôle précieux aux résultats obtenus sur la farine pour les mélanges et pour la bonne qualité du froment. L'odeur et le goût peuvent faire reconnaître des proportions assez faibles de seigle, qui échappe souvent à l'examen de la farine sous le microscope.

A. — Tableau des résultats obtenus pour vingt et un échantillons de pains différents.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Poids des pains (en grammes)....	1920	1935	1965	1885	1892	1910	398	880	851	1545	1783
Rapport de la croûte à la mie.....	0,429	0,386	0,475	0,335	0,329	0,290	0,811	0,675	0,809	0,773	0,555
Pour 100 de pain.... mie.....	70,00	72,16	67,78	74,90	75,24	77,52	55,22	59,68	55,28	56,39	64,31
Pour 100 de pain.... croûte....	30,00	27,84	32,22	25,10	24,76	22,48	44,78	40,32	44,72	43,61	35,69
Eau hygrométrique.. mie.....	42,50	42,80	41,80	43,90	44,00	41,50	40,49	42,06	42,83	41,18	43,51
Eau hygrométrique.. croûte....	18,10	19,00	19,60	18,70	16,60	16,40	16,94	19,25	20,70	18,85	19,00
Eau hygrométrique.. pain.....	35,20	36,00	36,60	37,50	37,40	35,70	30,00	33,30	32,69	31,44	34,44
(α) Matières sèches p. 100 de pain.	64,80	64,00	63,40	62,50	62,60	64,30	70,00	66,70	67,31	68,56	65,56
Cendres pour 100.... mie.....	0,606	0,594	0,545	0,550	0,712	0,533	0,590	0,542	0,521	0,580	0,519
Cendres pour 100.... croûte	0,9087	0,921	0,866	0,885	1,122	0,849	0,883	0,815	0,811	0,913	0,796
Cendres pour 100.... pain.....	0,697	0,685	0,647	0,620	0,814	0,604	0,722	0,658	0,651	0,725	0,610
Rapport des cendres de croûte à mie	1,500	1,550	1,589	1,600	1,575	1,591	1,496	1,503	1,556	1,574	1,533
(ϵ) Farine sèche pour 100 de pain.	66,10	66,00	66,16	64,52	64,05	66,26	72,78	69,75	71,21	73,54	67,25
Différence (ϵ) — (α).....	1,30	2,00	2,76	2,02	1,45	1,96	2,78	3,05	3,90	4,98	1,69
Farine ordinaire pour 100 de pain..	79,62	79,50	79,71	77,72	77,16	79,83	87,68	84,03	85,79	88,60	81,02
Rendement de 100 de farine.....	125,60	125,70	125,45	128,65	129,60	125,26	114,00	119,00	116,55	112,86	123,42

Observations.— Les nos **1, 2, 3, 4, 5, 6** sont des pains de maçon, bien cuits, pris chez différents boulangers de Paris. Ils ont été mis en expérience dix-huit à vingt heures après leur sortie du four. La farine de froment, de bonne qualité, employée pour leur fabrication, tenait 17 pour 100 d'eau. — Le no **7** est un rondin peu cuit.— Le no **8** est un rondin un peu trop cuit, la croûte est brûlée par places. — Le no **9** est un pain fendu bien cuit; la croûte est résistante sans être brûlée. — Le no **10** est un pain de marchand de vin; la croûte est peu colorée, le goût est très-bon. — Le no **11** est un rondin long et bien cuit.

Les nos **7, 8, 9, 10, 11** paraissent avoir été faits avec de la farine de froment, sans mélange. On a admis 17 pour 100 d'eau dans la farine comme pour les précédents.

[Suite.] **A. — Tableau des résultats obtenus pour vingt et un échantillons de pains différents.**

	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Poids des pains (en grammes).....	1925	2011	1950	1998	1988	1983	1627	1665	1796	1829
Rapport de la croûte à la mie.....	0,451	0,479	0,560	0,391	0,492	0,478	0,493	0,584	0,464	0,364
Pour 100 de pain.... mie.....	68,90	67,61	64,10	71,94	67,11	67,65	66,97	63,17	68,30	73,31
Pour 100 de pain.... croûte....	31,10	32,39	35,90	28,06	32,89	32,35	33,03	36,83	31,70	26,69
Eau hygrométrique... mie.....	41,10	40,45	41,85	47,52	43,88	44,06	42,65	42,85	46,03	47,11
Eau hygrométrique... croûte....	17,67	18,55	19,00	19,42	20,00	19,80	17,83	17,77	27,44	22,16
Eau hygrométrique... pain.....	33,79	33,47	33,64	39,63	35,75	36,22	34,45	33,60	40,01	40,44
(α) Matières sèches p. 100 de pain.	66,21	66,53	66,36	60,37	64,25	63,78	65,55	66,40	59,99	59,56
Cendres pour 100.... mie.....	0,541	0,500	0,487	0,591	0,500	0,723	0,719	0,724	0,708	0,589
Cendres pour 100.... croûte....	0,833	0,688	0,712	0,806	0,697	1,036	1,066	1,101	0,822	0,833
Cendres pour 100.... pain.....	0,632	0,560	0,568	0,655	0,566	0,824	0,834	0,863	0,744	0,654
Rapport des cendres de croûte à mie	1,539	1,376	1,462	1,532	1,394	1,432	1,482	1,520	1,161	1,414
(6) Farine sèche pour 100 de pain.	68,77	67,83	67,82	58,00	63,39	63,77	66,48	68,08	56,72	58,73
Différence (6) — (α).....	2,56	1,30	1,46	2,37	0,86	0,01	0,93	1,68	3,27	0,83
Farine ordinaire pour 100 de pain..	80,90	79,83	79,78	68,00	74,57	75,00	78,20	80,00	67,52	70,00
Rendement de 100 de farine.....	124,00	125,25	125,35	147,00	134,00	133,00	127,87	125,00	148,00	142,85

Observations. — Les nos **12**, **13**, **14**, **15**, **16**, **17**, **18**, **19** sont des miches fabriquées avec des mélanges de farine de froment et de farine d'Amérique contenant un peu de maïs, de qualité passable pour les nos **12**, **13**, **14**, et fermentée pour les autres; les nos **19** et **18** ont été cuits lentement et sont restés une heure entière au four; ils présentent la croûte très-épaisse et la mie un peu sèche. Comme les farines d'Amérique tiennent de 13 à 14 pour 100 d'eau, on a pris 15 pour 100 d'eau dans le mélange des farines pour base des calculs.

Les nos **20** et **21** sont des pains de maçon faits avec de la farine de froment mélangée avec du seigle, et contenant 16 pour 100 d'eau hygrométrique.

B. — Tableau de la composition des cendres de dix échantillons de pains (dits *pains de maçon*) pris chez différents boulangers de Paris.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Proport. des cendres p. 100 de pain.	0,705	0,621	0,639	0,783	0,628	0,676	0,600	0,711	0,613	0,645
Composit. des cendres en centièmes										
Acides chlorhydrique	0,065	0,018	0,046	0,063	0,038	0,034	0,039	0,034	0,048	0,047
— sulfurique	0,010	0,007	0,008	0,011	0,008	0,005	0,007	0,008	0,009	0,009
— phosphorique	0,500	0,457	0,431	0,497	0,434	0,452	0,438	0,468	0,443	0,432
— carbonique	"	"	"	"	"	"	0,003	"	0,019	"
Silice	0,016	0,017	0,015	0,016	0,015	0,018	0,019	0,023	0,014	0,015
Sable et argile	0,040	0,044	0,028	0,041	0,028	0,034	0,021	0,053	0,048	0,026
— alcalis	0,211	0,265	0,251	0,213	0,280	0,278	0,272	0,236	0,212	0,246
— chaux	0,111	0,159	0,156	0,112	0,145	0,152	0,144	0,154	0,162	0,155
— oxyde de fer	0,043	0,029	0,060	0,042	0,046	0,020	0,051	0,018	0,027	0,057
	0,996	0,996	0,995	0,995	0,994	0,993	0,994	0,994	0,992	0,987
Sel employé pour 1 kilog. de pain.	gr 0,706	gr 0,174	gr 0,446	gr 0,780	gr 0,409	gr 0,419	gr 0,432	gr 0,433	gr 0,521	gr 0,518

DES MODIFICATIONS DU SOUFRE SOUS L'INFLUENCE DE LA CHALEUR ET DES DISSOLVANTS;

PAR M. CH. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (1).

§ I. — *Variations de couleur.*

On sait que si on chauffe le soufre au-dessus de son *maximum* d'épaississement et qu'on le coule dans l'eau, on obtient un soufre mou de teinte variable. Le *Traité de Chimie* de M. Dumas présente un tableau des colorations ainsi obtenues par une première trempe. J'ai complété ce tableau en multipliant les expériences. Pour cela, je chauffais le soufre dans un tube de verre placé dans un bain d'huile dont j'élevais progressivement la température, et je le coulais dans l'eau à 0 degré aussitôt qu'il avait atteint la température voulue. Le tableau suivant résume ces expériences :

(1) Ce travail est l'extrait d'une Thèse présentée à la Faculté des Sciences en novembre 1852. Il résume des expériences dont une partie a été annoncée dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, dont une autre partie est publiée ici pour la première fois, et sur lesquelles les recherches récentes de M. Magnus (Ueber rothen und schwarzen Schwefel, *Annales de Poggendorff*, tome XCII, page 308) et celles de MM. Regnault et Mitscherlich sur le sélénium (*Annales de Chimie et de Physique*, t XLVI, pages 257 et 301) jettent un nouvel intérêt.

N^os	TEMPÉRATURES	SOUFRE CHAUD	SOUFRE REFROIDI SUBITEMENT par immersion dans l'eau à 0 degré.
1	110°	Très-liquide, jaune.....	Globulaire; très-friable; couleur ordinaire.
2	120	Très-liquide, jaune.....	Globulaire; très-friable; couleur ordinaire.
3	140	Liquide, jaune foncé.....	Globulaire; friable; couleur ordinaire.
4	150	Commence à s'épaissir; jaune foncé	Commence à former des filaments, mais ils sont cassants; jaune ordinaire.
5	170	Épais, jaune orangé.....	Filaments mieux formés, mais toujours cassants au sortir de l'eau.
6	180	Visqueux, rougeâtre.....	Jaune; filaments dont la ductilité persiste à peine quelques minutes.
7	190	Plus visqueux, rougeâtre...	Même état que pour 180 degrés.
8	200	Très-visqueux, rougeâtre...	Ductile d'abord, mais devenu cassant après une demi-heure; jaune tirant au succin.
9	220	Très-visqueux, rougeâtre...	D'abord mou et transparent; cassant après une demi-heure; couleur succin.
10	240	Un peu moins visqueux, rougeâtre.....	Très-ductile et transparent; couleur succin.
11	260	Brun rougeâtre, un peu moins visqueux.....	Très-mou et transparent; ductilité plus persistante; couleur succin un peu rougeâtre.
12	280	Brun rouge, moins visqueux.	Très-mou et transparent; couleur de vin de Malaga.
13	300	Brun rouge, moins visqueux	Même état, même coloration.
14	320	Brun rouge, plus liquide...	Donne à peine des filaments; mou et transparent, même coloration.
15	330 à 340	Brun rouge, plus liquide...	Même état, même coloration.

Ainsi que le fait observer M. Dumas, on voit par ces expériences qu'il n'est nullement nécessaire, bien que tous les ouvrages de chimie indiquassent alors cette précaution, de chauffer le soufre ordinaire pendant longtemps pour obtenir le soufre mou. La seule condition à remplir consiste à amener le soufre à une température au moins égale à 220

ou 230 degrés, à le couler, en le divisant beaucoup, dans une masse d'eau assez considérable pour obtenir un refroidissement rapide.

On voit aussi que, bien que pendant la fusion le liquide prenne une teinte d'un brun rouge, jamais, *par une première trempe*, le soufre mou n'acquiert une teinte supérieure à celle du succin foncé ou du vin de Malaga. L'intensité de cette teinte diminue même à mesure que la température à laquelle on a amené le soufre approche du point d'ébullition; enfin, quand on condense subitement le soufre en vapeur, comme on le fait dans la préparation de la fleur, on obtient le jaune franc. Après quelques jours, la teinte rougeâtre obtenue par cette première trempe a entièrement disparu pour les nos 8 à 15. Néanmoins, la matière a conservé un aspect mat tout particulier, qui ne permet pas de confondre ces échantillons avec ceux d'un jaune franc, réfléchissant, qui proviennent des nos 1 à 7.

Je me suis assuré que la coloration persistante en rouge ne peut être obtenue en maintenant un très-long temps la substance à un haut degré de température. Pour cela, j'ai entretenu pendant huit heures consécutives une même masse de soufre à une température constante de 300 degrés, et j'ai coulé dans l'eau à zéro : la teinte du soufre solide a d'abord atteint celle du succin; mais, par le refroidissement, elle est revenue à ce jaune mat verdâtre particulier dont je viens de parler.

Il en est tout autrement si l'on soumet *plusieurs fois alternativement* la même masse de soufre à la chaleur et à un refroidissement brusque (1). La teinte obtenue dans ces con-

(1) Lorsqu'on épuise par du sulfure de carbone le soufre trempé à plusieurs reprises, on obtient des solutions rougeâtres et un résidu insoluble qui devient pulvérulent. Cette poudre, brune tant qu'elle renferme du sulfure de carbone, presque jaune après la dessiccation, est un mélange de soufre jaune insoluble et de *soufre noir*, que M. Magnus est parvenu à isoler. Il paraîtra dans le cahier de juin des *Annales* un extrait détaillé du Mémoire que ce chimiste a publié sur le soufre noir et sur le soufre rouge.

(A.W.)

ditions se fonce de plus en plus, jusqu'à ce qu'elle atteigne, dans le soufre *vu par transparence*, le rouge vineux qu'elle ne dépasse jamais; puis, lorsque le soufre est devenu opaque, cette coloration persiste indéfiniment, et a pour *maximum* le brun chocolat.

On voit donc qu'il y a ici quelque chose de particulier qui différencie le soufre du phosphore. Car, pour donner à ce dernier corps une teinte rougeâtre persistante, il suffit, d'après M. Schrœtter, de le maintenir quelques heures à une température supérieure à 215 degrés (1).

J'ai fait encore deux séries d'expériences pour savoir si la température à laquelle on amène le soufre avant les trempes successives a une influence sur la rapidité avec laquelle on arrive au maximum de coloration. Dans l'une des séries, j'amenais constamment le soufre à 250 degrés; dans l'autre, je l'amenais constamment à 300 degrés avant de le couler dans l'eau à 0 degré. J'ai trouvé que le maximum de coloration s'obtenait après la septième trempe à 300 degrés, tandis que, dans la première série, il fallait répéter l'expérience douze à quinze fois avant d'obtenir ce maximum.

Une fois le soufre coloré, il ne perd plus sa teinte. Fondu de nouveau, même à la température de 110 degrés, et abandonné à un refroidissement lent, les cristaux prismatiques qu'il donne sont d'abord transparents et colorés en rouge vineux, puis, lorsqu'ils se transforment et deviennent opaques, ils conservent encore une teinte caractéristique. J'en possède qui ont cristallisé ainsi depuis neuf ans et qui ne l'ont point perdue.

Si l'on fond un mélange de ce soufre coloré et de soufre ordinaire, mais sans agiter la liqueur, et qu'on laisse le tout

---

(1) Je dois faire observer que la Note dans laquelle j'ai fait connaître à l'Académie des Sciences les propriétés persistantes du soufre coloré et du soufre insoluble dans le sulfure de carbone, est antérieure à la publication du Mémoire de M. Schrœtter sur le phosphore.

cristalliser, on distingue très-bien dans la masse cristalline les deux teintes qui ne se mélangent point : ce qui prouve que la forme cristalline n'en est nullement altérée, c'est qu'un même prisme peut être jaune à une extrémité, rougeâtre à l'autre.

Enfin, si l'on fond un mélange des deux soufres en agitant la liqueur, on voit que la teinte obtenue est intermédiaire, et il m'a paru qu'en mélangeant une petite quantité de soufre rouge au soufre ordinaire on accélérait la transformation de celui-ci en soufre rouge.

Si, au lieu de laisser cristalliser lentement, on le coule dans l'eau, sans perdre sa teinte, il acquiert exactement les mêmes propriétés physiques que le soufre ordinaire, suivant la température à laquelle il est coulé. Ainsi, il est cassant et globulaire au-dessus de 180 degrés, mou et élastique au-dessus de 220 degrés, etc.

Cette coloration disparaît entièrement lorsqu'on fait passer le soufre rouge à l'état de vapeur. Ainsi, lorsqu'on coule du soufre rouge dans l'eau, toute la portion qui atteint ce liquide à l'état de vapeur entraînée mécaniquement se condense à la surface de l'eau en une matière jaune très-divisée, qui n'est que la fleur de soufre.

§ II. — *Action de quelques dissolvants et formes diverses qu'y peut prendre le soufre sous l'influence de la température.*

Sulfure de carbone. — Le sulfure de carbone, mis en contact avec un excès des diverses variétés de soufre, comme soufre octaédrique naturel et artificiel, soufre prismatique jaune ou coloré en rouge, récemment ou anciennement préparé, soufre en fleur, etc., en dissout constamment, à la température de 12 degrés, les 0,35, ou, en nombre rond, le tiers de son poids. Le tableau suivant présente le résultat d'un assez grand nombre d'expériences :

NUMÉROS.	VARIÉTÉ DES SOUFRES.	POIDS du soufre dissous par 1 gramme de sulfure de carbone.	TEMPÉRATURE.	RÉSIDU non dissous en fractions du poids primitif.
		gr	o	gr
1	Soufre octaédrique de Sicile.....	0,335	12	0,000
2	Soufre cristall. à chaud, récemment préparé..	0,415	13	0,029
3	— préparé depuis 8 ans.....	0,333	12	0,004
	— préparé depuis 9 ans.....	.....	.....	0,020
	— préparé depuis 15 ans.....	.....	.....	0,051
4	Soufre en aiguilles rougeâtres, récem. préparé.	0,382	12	0,023
5	Soufre mou jaune, récemment préparé.....	.....	.....	0,353
6	— préparé depuis 2 ans.....	0,316	11	0,157
7	Soufre mou rouge, récemment préparé.....	0,374	11	"
8	— préparé depuis 5 ans.....	.....	.....	0,181
9	Soufre en fleur.....	0,351	13	0,113
	Autre soufre en fleur.....	.....	.....	0,234
10	Soufre en canon, partie extérieure.....	.....	.....	0,029
	— partie intérieure.....	.....	.....	0,073

Dans ce tableau, les nombres qui représentent la solubilité des soufres 2, 4 et 7 sont un peu supérieurs aux autres. Mais cet excès me paraît uniquement dû à ce que ces variétés contiennent le soufre incristallisable dont il va être question, lequel retient le sulfure de carbone avec une persistance telle, qu'il est extrêmement difficile d'en séparer les dernières parties.

On voit encore : 1° que les soufres octaédriques naturels et artificiels s'y dissolvent sans résidu ; 2° que toutes les autres variétés, sans exception, laissent un résidu.

Les soufres prismatiques obtenus par fusion, récemment préparés, ou déjà opacifiés, épuisés par le sulfure de carbone jusqu'à ce que ce dissolvant n'en enlève plus sensiblement, laissent un résidu blanchâtre qui n'a jamais dépassé les 0,05 du poids primitif. Lorsqu'on opère sans agiter la liqueur, il est facile de se convaincre que ce résidu a pré-

cisément la forme extérieure du cristal qui s'est évidé en abandonnant son enveloppe.

Le fait est parfaitement le même quand on opère sur des prismes rouges; seulement, dans ce dernier cas, la liqueur se colore en rouge, et la petite enveloppe qui reste comme résidu est colorée en rouge brun.

Les soufres mous, jaunes ou rouges, laissent, comme on peut voir par le tableau, un résidu très-notable qui a varié dans mes expériences de 11 à 35 pour 100 du poids primitif.

Par les conditions mêmes où il se produit, ce soufre, insoluble dans le sulfure de carbone, paraît provenir, comme le soufre mou, dont il est impossible de ne pas le rapprocher à ce point de vue, de l'action même de la trempe. En effet, les variétés qui l'ont fourni en plus grande proportion sont précisément celles qui, comme le soufre mou et le soufre en fleur, ont subi un refroidissement très-brusque, et le léger résidu laissé par le soufre cristallisé à chaud provient uniquement de l'enveloppe extérieure des prismes.

Examiné au microscope, il n'offre absolument aucune trace de cristallisation. Il se compose entièrement de petites poches arrondies ou mamelonnées, quelquefois groupées ensemble. Sa ténuité, qui est telle, que 45 grammes remplissent un volume de 250 centimètres cubes, indique assez que ces petits sacs sont évidés intérieurement. Il semble que ce soit le soufre vésiculaire décrit par M. Brame, dont la portion visqueuse intérieure se serait dissoute et dont il ne resterait que la pellicule extérieure.

Quoi qu'il en soit, le soufre insoluble constitue une variété parfaitement stable, au moins à la température ordinaire. En effet, les échantillons que j'ai préparés en décembre 1846 présentaient encore en février 1852 exactement le même aspect que ceux que je venais de préparer: aucun indice de cristallisation ne s'y était développé.

Traités par le sulfure de carbone en excès, ils n'ont perdu de leur poids qu'une proportion inappréciable.

Ce corps, malgré son extrême division, exposé longtemps à l'air humide, n'absorbe pas la moindre trace d'eau.

Les dissolutions, dans le sulfure de carbone, du soufre octaédrique et du soufre prismatique de fusion ne donnent jamais par l'évaporation spontanée que des octaèdres, soit parfaitement formés, soit rudimentaires, mais très-reconnaissables.

Les dissolutions provenant du traitement de la fleur de soufre par le sulfure de carbone à froid ne m'ont jamais donné, par l'évaporation spontanée, de cristaux qu'on pût être tenté de rapporter à une autre forme qu'à celle de l'octaèdre.

Il n'en est plus ainsi des liqueurs qu'on obtient en traitant par le sulfure de carbone, soit les aiguilles prismatiques rouges, soit une portion du gâteau coloré formé par la solidification de la liqueur qui les a fournis, soit de ce soufre rouge trempé dans l'eau, soit du soufre mou rouge ordinaire, soit même du soufre mou de couleur succin. Toutes ces dissolutions, abandonnées à une évaporation spontanée, ont donné d'abord des octaèdres très-nets, transparents, ayant la couleur ordinaire du soufre, et en dernier lieu une masse mamelonnée d'un rouge foncé ou orangé, suivant la couleur de la substance solide avant sa dissolution. Ces deux matières ne se déposent point simultanément : la seconde ne commence à se former que lorsque les octaèdres ont achevé leur dépôt, et elle les recouvre toujours.

Enfin, *dans certains cas*, au milieu de cette masse amorphe et visqueuse, il se forme de petits cristaux, d'abord transparents et probablement incolores, qui ne tardent pas à s'opacifier et à prendre la couleur jaune pâle des cristaux de fusion après leur transformation. Ces cristaux sont précisément le prisme oblique dont M. Mitscherlich a fait con-

naître les angles; mais ici, contrairement à ce qui a lieu dans le refroidissement qui suit la fusion, ce prisme n'offre aucune modification (1).

J'ai dit *dans certains cas;* en effet, dans le très-grand nombre d'essais de ce genre que j'ai faits, bien que je prisse toutes les précautions pour opérer dans des circonstances identiques, il m'est arrivé, par l'évaporation de la même liqueur versée sur le même soufre mou, tantôt d'observer, tantôt de ne point observer ce soufre prismatique. Il résulte donc de mes expériences que l'on ne peut obtenir ce soufre prismatique dans la sulfure de carbone à froid qu'autant que l'on a dissous dans ce liquide une des variétés de soufre mou; mais que, même dans ce cas, on ne l'obtient pas toujours, les circonstances, quelles qu'elles soient, qui déterminent cet état d'équilibre particulier et très-peu stable, étant elles-mêmes très-fugitives et difficiles à préciser.

La portion du soufre mou soluble dans le sulfure de carbone est dans un état moléculaire qui la rend plus facilement soluble dans ce réactif que le soufre octaédrique. Ainsi, si l'on renferme dans un flacon hermétiquement bouché du soufre mou avec une très-petite quantité de sulfure de carbone, celui-ci se charge de soufre soluble à la température de la journée, et en dépose la nuit sous forme de petits octaèdres; le lendemain, la température du labo-

(1) Les expériences dont je rends compte ici ont été faites, en décembre 1847 et janvier 1848, dans le laboratoire de M. Dumas; elles ont été communiquées à l'Académie des Sciences huit jours après que M. Pasteur eut présenté des cristaux prismatiques semblables aux précédents, obtenus par lui d'une dissolution dans le sulfure de carbone, concurremment avec des cristaux octaédriques. Mon intention n'est donc nullement de contester à ce physicien distingué la priorité dans l'annonce du fait dont il s'agit. Je désire seulement constater que, lorsque je l'ai trouvé de mon côté, sa Note, qui ne contient d'ailleurs que ce fait isolé, n'étant point publiée, m'était entièrement inconnue, et que le travail que j'ai présenté alors, non-seulement indiquait les conditions auxquelles il faut satisfaire pour obtenir ce résultat, mais résumait de nombreuses expériences, dont quelques-unes remontent au mois d'avril 1845.

ratoire s'élevant de nouveau, le liquide se sature aux dépens du soufre mou pour en abandonner encore une partie la nuit sous la forme octaédrique. Par la répétition du phénomène, on peut ainsi transformer, dans un flacon abandonné à lui-même un temps suffisant, une assez grande quantité de soufre mou en soufre octaédrique (sauf, bien entendu, la partie insoluble), au moyen d'une masse relativement très-petite de sulfure de carbone.

Alcool, éther, chloroforme, benzine. — Toutes les variétés du soufre que j'ai examinées : octaèdres naturels, octaèdres obtenus dans le sulfure de carbone, prismes de fusion, soufre amorphe naturel, soufres mous récents ou transformés, soufre précipité lentement à froid d'une dissolution d'acide sulfhydrique, traitées par l'alcool absolu à chaud, s'y dissolvent sans résidu. *Il en est de même du soufre insoluble dans le sulfure de carbone.*

Les liqueurs saturées à chaud laissent d'abord déposer le soufre sous la forme de petits prismes très-allongés, d'une transparence parfaite et à peine colorés.

Ces cristaux ont malheureusement de trop petites dimensions pour qu'on puisse mesurer à moins d'un $\frac{1}{2}$ degré les angles de leurs faces. Néanmoins, profitant de leur grande netteté, j'ai soumis au goniomètre ceux qui paraissaient les plus simples, et j'ai obtenu, pour la zone perpendiculaire aux arêtes du prisme, les angles suivants :

$$P n = 135 \text{ degrés environ}, \qquad n n = 90 \text{ degrés environ},$$
$$n P = 135 \text{ degrés environ}.$$

On voit que ces angles coïncident, à quelques minutes près, avec ceux adoptés par M. Mitscherlich pour le prisme oblique de fusion (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XXIV, *fig.* 8). En complétant, par le calcul, la zone correspondante pour cette forme, on trouve

$$P n = 135^\circ 9', \qquad n n = 90^\circ 18', \qquad n P = 134^\circ 33'.$$

D'un autre côté, ces angles s'éloignent très-peu aussi d'une forme cristalline qu'on peut calculer en partant des angles observés par M. Mitscherlich sur l'octaèdre naturel, *fig.* 2 et 6. En supprimant la face r, et remplaçant les faces P de l'octaèdre par les faces m, m du prisme qui naît sur ses arêtes, on a la succession suivante :

$$ms = 135^{\circ}\,4', \qquad ss' = 89^{\circ}\,52', \qquad sn = 135^{\circ}\,4'.$$

Les faces M, M étant représentées dans nos cristaux par un biseau très-net, suivant que l'angle de ces faces avec la face P serait égal à 90 degrés ou à 94° 5′, les cristaux dont il s'agit appartiendraient au prisme rhomboïdal droit ou au prisme rhomboïdal oblique (1).

Cet angle n'étant pas mesurable à cause de l'exiguïté des échantillons, et les faces t, t, *fig.* 9, ne paraissant pas exister, la question restait indécise ; d'autant plus qu'à mesure que la température du liquide diminue, on voit succéder à ces prismes simples des formes plus compliquées, dont quelques-unes prennent aussi parfois l'apparence de prismes très-allongés.

Mais une circonstance physique pouvait éclairer la question. Si les cristaux obtenus appartenaient au prisme oblique, ils devaient subir la transformation qui les rend opaques. On observe, en effet, que les premiers prismes déposés ne tardent pas à devenir entièrement opaques et mats, tandis que les autres cristaux conservent leur transparence.

Le chloroforme et l'éther m'ont présenté les mêmes phénomènes, mais avec une moins grande netteté, parce qu'ils dissolvent moins de soufre que l'alcool, et que les cristaux qui s'y forment ont des dimensions encore plus petites.

---

(1) M. Pasteur a déjà fait observer (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXIII, page 273) une ressemblance du même ordre entre les deux formes du soufre ; seulement ses calculs portaient sur une autre zone que celle que j'examine ici.

Mais j'ai mis à profit avec avantage la propriété que M. Payen a signalée pour la benzine d'être un des meilleurs dissolvants du soufre; ce liquide, ne bouillant d'ailleurs que vers 86°, permettait d'observer le phénomène sur une plus grande étendue.

Des dissolutions à peu près saturées de ce liquide bouillant, soumises à un refroidissement assez lent, ont présenté les circonstances suivantes : Entre 80 et 75 degrés, il se dépose des prismes en même temps que quelques octaèdres; mais, tandis que ceux-ci conservent leur transparence, les prismes deviennent presque instantanément opaques. Ces prismes, très-aplatis et ressemblant à des lamelles irisées, traversent lentement le liquide dans lequel ils sont balancés; mais, à mesure que leur nombre augmente et que la température du liquide diminue, leur transformation a lieu plus lentement, et les derniers déposés conservent souvent assez longtemps leur transparence. Si on les touche, l'action se fait presque immédiatement.

Lorsqu'on observe à la loupe ces prismes pendant leur transformation, on voit qu'ils commencent par présenter vers leur centre un point opaque; à ce point, la surface du cristal cesse d'être lisse et nacrée; elle se ride, parallèlement à des plans de clivage, et se hérisse d'une foule de petits octaèdres présentant, dans leur disposition, un rapport de symétrie évident avec l'axe du prisme. Celui-ci est bientôt entièrement recouvert de petites aspérités, qui, vues au microscope, sont des pointements octaédriques.

Pendant cette évolution de la matière dans l'intérieur des prismes, ceux-ci paraissent dégager de la chaleur, dont la présence est décelée par un courant ascendant qui, partant de leur surface, traverse le liquide : ce courant n'était point sensible avant le dépôt des premiers cristaux, et cesse presque entièrement quand la transformation est opérée.

La température pendant laquelle les prismes commen-

cent à se déposer et ont fini leur transformation varie de 80 degrés environ à 23 ou 24 degrés. Les phénomènes décrits paraissent s'opérer à des températures d'autant plus élevées, que les dissolutions sont plus concentrées; si elles le sont peu, les prismes se déposent encore abondamment vers 26 ou 27 degrés; mais au-dessous de 22 degrés je n'ai jamais vu se précipiter de mes liqueurs que des octaédres, soit ayant la forme habituelle, soit cunéiformes et tellement allongés parallèlement à l'un des côtés de la base, qu'ils ressemblent à des aiguilles très-déliées. De petits cristaux très-nets, inaltérables, obtenus dans la benzine, m'ont donné sensiblement l'angle de 106° 38′, caractéristique des faces b^1 b^1 de l'octaèdre (1).

(1) J'ai répété depuis lors plusieurs fois cette expérience, et j'ai obtenu des lames prismatiques ayant plus de 1 centimètre de largeur, mais qui se transforment presque immédiatement en soufre octaédrique. En décantant successivement les eaux mères, voici ce que j'ai très-nettement observé. La première liqueur, lorsque le refroidissement est suffisamment lent, n'a donné absolument que ces larges prismes, d'abord transparents et presque incolores, mais qui s'opacifient en se transformant, aussitôt que le liquide est enlevé. Dans le second vase, il s'est déposé des prismes d'une dimension moindre, au-dessus desquels se découvrent quelques rares octaèdres. Après une troisième décantation, le produit cristallin est presque entièrement composé d'octaèdres assez volumineux, mais il reste encore de petits prismes dont la transformation est plus lente, et qui, après leur modification, au lieu de présenter, comme les premiers, une surface toute hérissée de pointements octaédriques, sont lisses, comme ceux que l'on obtient par la fusion ignée. Enfin, une quatrième cristallisation donne uniquement de très-petits octaèdres. Cette expérience établit clairement que la transformation du soufre prismatique en soufre octaédrique se fait dans la dissolution même, au fur et à mesure qu'elle se refroidit.

La benzine, sous la pression ordinaire et à la température d'ébullition, dissout une petite quantité de sélénium : et il m'a paru que la matière déposée par le refroidissement se divisait en sélénium amorphe et sélénium cristallin. De plus, il y a une portion insoluble, d'un aspect mat, presque noire, et qui, pour le sélénium fondu et coulé, est de beaucoup dominante. La benzine semble donc se conduire avec le sélénium refroidi rapidement comme le sulfure de carbone avec le soufre trempé. La variété de sélénium insoluble dans la benzine est insoluble aussi dans le sulfure de carbone. Je me propose, au reste, de reprendre cette expérience, dès que je me serai procuré une quantité suffisante de sélénium, et en augmentant la solubilité par la pression.

Les expériences rapportées dans ce paragraphe établissent, je pense, d'une manière incontestable, le fait, entièrement resté inaperçu, d'une variété de soufre absolument insoluble dans le sulfure de carbone, et celui du dimorphisme de ce corps dans des conditions toutes différentes de celles où il avait été observé jusqu'ici.

§ III. — *Des phénomènes dus à l'échauffement ou au refroidissement du soufre.*

J'ai dit que le soufre, insoluble à froid dans le sulfure de carbone, l'est aussi dans ce liquide, même porté au point d'ébullition ; de sorte que le moyen de le préparer en abondance consiste à faire bouillir de la fleur de soufre dans un excès de sulfure de carbone, jusqu'à ce que dernier n'en dissolve plus sensiblement, puis à laver le résidu par l'alcool absolu.

Mais si l'on prend une certaine quantité de ce soufre insoluble et qu'on l'expose pendant plusieurs heures, *dans un flacon hermétiquement fermé*, à la vapeur de l'eau bouillante, à cette température et même un peu au-dessous, sans cesser d'être solide, il se transforme entièrement. D'opaque et floconneux, il devient grenu, transparent, occupe un volume beaucoup moindre, se laisse aisément mouiller par l'eau, acquiert une densité de 2,07 qui est celle du soufre octaédrique, et devient soluble, sans résidu, dans le sulfure de carbone. Examiné au microscope, il présente des rudiments peu distincts d'octaèdres. L'action de la lumière polarisée décèle, d'ailleurs, nettement sa structure cristalline.

Cette transformation doit commencer au-dessous de la température de la vapeur d'eau bouillante ; car, ayant pris dans un petit ballon une certaine quantité de soufre insoluble, et l'ayant maintenue dans un bain-marie dont la température a varié de 60 à 70 degrés, lorsque j'ai repris la matière par le sulfure de carbone à froid, celui-ci en dissolvait une proportion notable. En répétant plusieurs fois

l'expérience, je suis parvenu à dissoudre presque en totalité le soufre sur lequel j'opérais (1).

Ce fait me paraît avoir une grande analogie avec celui qui constitue l'expérience bien connue de M. Regnault.

D'un autre côté, MM. Fordos et Gélis disent avoir remarqué que lorsqu'on chauffe au bain d'huile, vers 110 degrés, le soufre insoluble préparé par voie humide, dans un tube de verre où l'on a placé, comme *témoin,* un morceau de soufre ordinaire, il reste quelque temps solide après que le soufre ordinaire est fondu ; mais, si l'on maintient la température à 110 et 120 degrés, peu à peu il se modifie, fond, et n'est plus alors que du soufre ordinaire, soluble sans résidu dans le sulfure de carbone.

Cette expérience tendrait à faire penser qu'en se transformant en soufre octaédrique, le soufre insoluble *s'approprie de la chaleur* au lieu d'en perdre, comme le soufre mou et le soufre prismatique. Cette propriété pourrait d'ailleurs se vérifier directement en employant l'appareil imaginé par MM. Favre et Silbermann pour mesurer les quantités de chaleur absorbées ou dégagées par les corps dans leurs transformations moléculaires (2), ou indirectement, en déterminant avec précision la pesanteur spécifique du soufre insoluble. Je me suis occupé de cette dernière détermination ; mais telles sont la ténuité de ce corps, composé vraisemblablement de petites vésicules évidées, et la difficulté qu'on éprouve à le mouiller par les liquides, que j'ai dû renoncer, après quelques essais, à la méthode des flacons. Le

(1) Il serait possible que dans cette expérience le sulfure de carbone exerçât lui-même une action. Une petite quantité de soufre, préparé précisément en épuisant la fleur de soufre par le sulfure de carbone à chaud, a été laissée depuis près de quatre ans en contact avec ce liquide à froid, et celui-ci paraît se colorer en en dissolvant quelques traces; y a-t il là une transformation lente opérée par le contact du sulfure de carbone, aidée peut-être par l'action de la lumière diffuse ?

(2) Depuis la rédaction de ce Mémoire, l'expérience a été réalisée par M. Favre qui a trouvé (*Journal de Pharmacie*, tome XXIV, page 344), que le soufre insoluble dégage, par son oxydation, notablement moins de chaleur que le soufre ordinaire.

voluménomètre de M. Regnault ne m'a pas donné non plus de résultats assez certains pour être publiés, parce qu'il n'y a pas une assez grande différence entre le volume occupé par la matière et celui occupé par l'air de l'appareil.

Quoi qu'il en soit, comme le soufre octaédrique, que j'ai régénéré au moyen du soufre insoluble, possède toutes les proprétés ordinaires, il résulte évidemment de mon expérience que la simple action de la chaleur peut, entre 90 et 110 degrés, faire passer successivement ce corps de l'état floconneux insoluble à l'état octaédrique, puis à l'état prismatique.

Partant de ces données, il pouvait paraître intéressant de rechercher si, dans la période de sa liquidité ignée, le soufre ne présentait point quelque circonstance qu'on pût rapprocher de ce que nous venons d'énoncer.

M. Frankenheim avait annoncé (1) qu'en observant le thermomètre pendant qu'on chauffe graduellement le soufre, il monte régulièrement jusqu'à quelques degrés au-dessus de 250 degrés, mais au-dessous de 260 degrés; qu'il est plus tard stationnaire; qu'enfin, il monte régulièrement à 420 degrés, température à laquelle le soufre entre en ébullition; que réciproquement, si l'on continue à observer le thermomètre pendant le refroidissement lent, on le voit baisser régulièrement jusqu'à un point placé entre 260 et 250 degrés, où il reste stationnaire, à quelques oscillations près, et qu'ensuite il continue sa marche descendante d'une manière régulière.

Un autre chimiste allemand, M. Marx, paraît être arrivé à des résultats qui ne concordent pas avec les précédents (2).

J'ai repris ces expériences, et, pour me mettre, autant que possible, à l'abri des influences extérieures, j'ai chauffé,

(1) Berzelius, *Rapport annuel*, 1840, page 5.
(2) Gmelin, tome I, page 603.

dans un bain d'huile entretenu à une température constante, une certaine quantité de soufre placé dans un tube de verre de quelques centimètres de diamètre. J'observais, au moyen d'un thermomètre dont le réservoir occupait le centre de la colonne liquide, et d'un compteur, le temps exact que mettait la substance à s'échauffer de 10 degrés. Le tableau suivant donne la moyenne de trois expériences de ce genre, faites sur la même masse de soufre, dans un bain d'huile dont la température a varié entre 305 et 312 degrés.

TEMPÉRATURES.	NOMBRE de secondes correspondant à un échauffement de 10 degrés.	TEMPÉRATURES.	NOMBRE de secondes correspondant à un échauffement de 10 degrés.
De 120 à 130°...	14″	De 210 à 220°....	23″
130 à 140....	12	220 à 230.....	23
140 à 150....	11	230 à 240	27
150 à 160....	9	240 à 250	32
160 à 170 ...	15	250 à 260	38
170 à 180....	18	260 à 270	45
180 à 190....	23	270 à 280	57
190 à 200....	23	280 à 290	112
200 à 210....	22	290 à 295.....	130 (*)

(*) Ce nombre de secondes correspond à un refroidissement de 5 degrés.

L'examen de ce tableau ne montre point de concordance avec les résultats annoncés par M. Frankenheim. Deux intervalles peuvent y être remarqués; celui de 120 à 160 degrés, pendant lequel il y a un accroissement anomal dans la vitesse de l'échauffement, et celui de 190 à 230 degrés (période du *maximum* d'épaississement), pendant lequel la vitesse de l'échauffement reste constante, au lieu de dé-

croître. Ces résultats amènent à penser que, pendant ces deux périodes, le soufre en fusion laisse dégager une certaine quantité de chaleur latente.

Pour observer le phénomène inverse du refroidissement dans l'air, il y avait évidemment intérêt à opérer sur une masse assez considérable de matière. J'ai pris environ 1 kilogramme de soufre que j'ai chauffé dans une cornue tubulée plongeant dans un bain d'huile entretenu au-dessus de 300 degrés; au centre de la masse était un thermomètre à très-petit réservoir, et j'observais, au moyen d'un compteur, la vitesse du refroidissement dans l'air. Le tableau suivant donne, pour la moyenne de trois expériences, le nombre de secondes qui s'écoulaient pendant que la masse se refroidissait de 5 degrés, la température ambiante étant de 10 degrés :

TEMPÉRATURES.	NOMBRE de secondes correspondant à un refroidissement de 5 degrés.	TEMPÉRATURES.	NOMBRE de secondes correspondant à un refroidissement de 5 degrés.
De 290 à 280°...	39″	De 170 à 165°....	59″
280 à 270. ..	40	165 à 160	47
270 à 260....	45	160 à 155.....	78
260 à 250....	52	155 à 150.....	104
250 à 240....	54	150 à 145.....	125
240 à 230....	56	145 à 140.....	77
230 à 220.. .	57	140 à 135.....	70
220 à 210....	58	135 à 130.....	75
210 à 200....	65	130 à 125.....	80
200 à 190....	72	125 à 120... .	84
190 à 180....	76	120 à 115.....	91
180 à 175....	79	115 a 110.....	111
175 à 170....	68	"	"

Un simple coup d'œil sur ces nombres prouve que la

marche du refroidissement est loin d'être simple, et l'on voit distinctement au moins deux points singuliers dans la courbe qui la représenterait.

Il y a un premier arrêt dans le refroidissement entre 240 et 210 degrés (période du maximum de viscosité); puis il y a accélération dans le refroidissement entre 180 et 160 degrés, peut-être ralentissement de ce dernier point à 145 degrés, nouvelle accélération de 145 à 135 degrés; enfin de ce dernier point au point de solidification, le phénomène du refroidissement semble reprendre sa régularité.

Quant à la solidification elle-même, je l'ai vue, comme tous les physiciens qui ont eu l'occasion de l'examiner avec attention, souvent retardée d'un nombre de degrés très-variable suivant les circonstances, puis se déterminer assez brusquement et le thermomètre alors remonter subitement. Si l'on prenait pour point de fusion du soufre la température à laquelle il remonte subitement après la surfusion, je placerais, d'après mes expériences, ce point entre 109 et 110 degrés.

L'examen du tableau précédent ne semble pas confirmer les résultats de M. Frankenheim : on ne voit même point clairement la corrélation qui semblerait devoir exister entre les phénomènes de refroidissement et ceux d'échauffement : le seul point pour lequel les deux tableaux précédents s'accordent, c'est sur celui d'un dégagement probable de chaleur latente pendant la période de l'épaississement, entre 200 et 240 degrés.

La seule conséquence qu'on en puisse donc tirer jusqu'à présent, c'est que, d'une manière générale, le soufre, dans l'état de liquidité ignée, comme dans les températures inférieures, peut passer par des états d'équilibre plus ou moins stables, dans lesquels ses molécules tendent alternativement à se rapprocher et à s'éloigner les unes des au-

tres. Ces phénomènes, qu'ils aient lieu dans le soufre en fusion par la chaleur, ou dans le soufre dissous dans un liquide, ou dans le soufre chauffé à sec au-dessous de 110 degrés, ne se déterminent peut-être pas d'ailleurs à des points parfaitement fixes du thermomètre.

Il y a dans ces phénomènes un autre point de vue qui n'avait point échappé à M. Despretz : c'est celui de la dilatation du soufre liquide. Dès 1838, guidé par la propriété si remarquable du soufre de se colorer et de s'épaissir quand on le chauffe graduellement au-dessus de son point de fusion, ce savant physicien s'était demandé s'il n'en devait pas résulter, pour ce corps singulier, quelque anomalie dans la loi de sa dilatation. L'expérience, en effet, lui démontra que, contrairement à ce qui s'observe dans les liquides, le coefficient de la dilatation absolue du soufre décroît à mesure que la température augmente. Voici les nombres qui résultent des expériences de M. Despretz (1).

	Coefficient.
De 110 à 130 degrés...	0,000622
De 110 à 150.....	0,000581
De 110 à 200.....	0,000454
De 110 à 250.....	0,000428

Cette loi concorde parfaitement avec l'épaississement de la matière qui atteint son maximum un peu avant 250 degrés.

(1) *Comptes rendus*, tome VII, page 590.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur l'action de l'Acide nitrique sur la Salicine ; par M. R. Piria (1).

A l'occasion d'un travail de M. Mayor sur l'action de l'acide nitrique sur la salicine, M. Piria communique l'extrait d'un Mémoire qu'il a publié sur le même sujet en 1846 dans les *Annali delle Università Toscane.*

Lorsqu'on fait réagir l'acide nitrique sur la salicine, on obtient, suivant la concentration de l'acide et la température, de l'hélicine et de l'hélicoïdine, qui se forment en premier lieu, de l'acide picrique et de l'acide oxalique, qui prennent naissance à la fin de l'opération. Dans certaines conditions que nous allons indiquer, on obtient un acide particulier, l'*acide anilotique*.

Pour préparer cet acide, on introduit dans un flacon à l'émeri 1 partie de salicine en poudre, et 6 à 8 parties d'acide nitrique à 20 degrés Baumé. On bouche le flacon hermétiquement, et on le pose dans un endroit frais. Lorsqu'on opère ainsi, le bioxyde d'azote qui se forme dans les premiers moments de la réaction, au lieu de se dégager, est obligé de se dissoudre, et produit de l'acide hyponitrique qui colore la liqueur en vert. C'est dans ces circonstances que l'acide anilotique prend naissance. Si, au contraire, on opère en vase ouvert, la solution prend une teinte jaune, et il se forme de l'hélicine, qui se précipite et se soustrait ainsi à l'action ultérieure de l'acide. Il est vrai-

(1) *Il nuovo Cimento, giornale di Fisica, di Chimica,* tome II, page 299; décembre 1855.

ment curieux de voir qu'en traitant la salicine par l'acide nitrique de même concentration (20 degrés Baumé), mais en opérant dans deux vases différents, dont l'un reste ouvert tandis que l'autre est fermé hermétiquement, on trouve, au bout de quelque temps, dans le premier de l'hélicine, dans le second de l'acide anilotique.

Quoi qu'il en soit, l'acide anilotique cristallise en longues aiguilles, terminées en pointe. Sa saveur est astringente et très-amère. Il est très-peu soluble dans l'eau froide. L'eau chaude le dissout beaucoup mieux et le laisse cristalliser par le refroidissement. L'eau bouillante en dissout une partie, et enlève l'eau de cristallisation à une autre portion, qui se rassemble au fond du vase sous la forme d'une poudre cristalline. Il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

La solution aqueuse et incolore d'acide anilotique rougit vivement la teinture de tournesol, et devient jaune au contact des alcalis. Elle n'est pas précipitée par les sels de cuivre, d'argent, de mercure, de baryte, de chaux, de zinc, de magnésie, de manganèse, ni par les sels neutres de plomb. Le sous-acétate de plomb y produit un précipité jaune. Les sels de sesquioxyde de fer la colorent en rouge intense sans la précipiter.

L'acide sulfurique concentré n'altère pas l'acide anilotique à froid. A chaud, il le dissout sans le décomposer, et le laisse précipiter en cristaux anhydres par le refroidissement.

L'acide anilotique cristallisé renferme 12,8 pour 100 d'eau de cristallisation, qu'il perd à 100 degrés à la pression atmosphérique, et à la température ordinaire dans le vide. Lorsqu'on le chauffe, l'acide anhydre fond en un liquide transparent, qui cristallise par le refroidissement. Soumis à la distillation sèche, il se volatilise en partie, et se décompose en laissant un abondant résidu de charbon.

Il forme avec les bases des sels qui sont généralement

solubles et cristallisables. Neutres, ils sont incolores; un excès de base les colore en jaune. Lorsqu'on verse un acide dans ces solutions jaunes, la couleur disparaît instantanément, et l'acide anilotique se précipite en flocons caillebottés.

D'après mes analyses, l'acide desséché a pour formule

$$HO, C^{14} H^{4} Az O^{9}.$$

L'acide cristallisé renferme 3 équivalents d'eau de cristallisation.

Il résulte de ce qui précède que l'acide anilotique a les plus grandes analogies de propriétés avec l'acide anilique (nitrosalicylique), avec lequel il est isomérique. Il en diffère par les caractères suivants :

L'acide anilique est très-soluble dans l'eau bouillante. Les cristaux qui se déposent par le refroidissement de cette solution ne perdent pas d'eau par l'action de la chaleur. Il forme avec la potasse et l'ammoniaque des sels jaunes, et avec l'oxyde d'argent un sel soluble.

L'acide anilotique, au contraire, ne se dissout dans l'eau bouillante qu'en très-petite quantité; la plus grande partie de cet acide devient anhydre, et se transforme en une poudre cristalline insoluble. A l'état cristallisé, il renferme 3 équivalents d'eau, qu'il perd par la chaleur; et dans le vide avec la potasse et l'ammoniaque, il forme des sels incolores, et avec l'oxyde d'argent un sel insoluble.

Sur le Silicium; par M. F. Wohler (1).

Dans ses beaux travaux sur l'aluminium, M. Deville a obtenu quelquefois ce métal sous la forme d'une masse cristalline, cassante, d'un gris foncé, et qui, traitée par l'acide chlorhydrique, laissait des paillettes cristallines et

(1) *Annales de Poggendorff*, t. XCVII, page 484, février 1856; et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCVII, nouvelle série, tome XXI, page 266.

possédant l'éclat métallique. Il a reconnu que cette substance était du silicium, dans un état tout à fait analogue à celui où se trouve le graphite. Le hasard m'a fait découvrir un procédé propre à obtenir à volonté le silicium sous cette forme cristalline. Ayant préparé l'aluminium par la méthode de M. H. Rose, en réduisant la cryolithe par le sodium, et ayant employé des creusets de Hesse dans cette opération, j'ai obtenu indépendamment des globules ductiles de l'aluminium pur des globules cassants qui étaient imprégnés d'une matière noire et cristalline. Cette matière est du silicium qui reste, sous la forme de lamelles brillantes d'un gris de fer, après le traitement par l'acide chlorhydrique.

J'ai pensé que dans cette circonstance il se forme du fluorure double de silicium et de sodium, qui est réduit par l'aluminium. Des expériences directes et nombreuses ont confirmé cette prévision.

Pour obtenir le silicium cristallin, on fond au creuset de Hesse, à la température de la fusion de l'argent, de l'aluminium avec vingt à quarante fois son poids de fluorure double de silicium et de potassium bien sec. On maintient la masse en fusion pendant un quart d'heure, puis on laisse refroidir tranquillement. En cassant le creuset on trouve, dans une gangue blanche ou grisâtre, un culot régulier d'un gris de fer foncé. C'est une combinaison d'aluminium et de silicium, dans laquelle une grande quantité de silicium cristallin se trouve empâtée. Ces masses sont très-cassantes, à surface lamelleuse et à éclat métallique. On les concasse sans les pulvériser, et on les traite à chaud par l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène. On introduit le résidu dans une capsule en platine, et on le chauffe avec de l'acide fluorhydrique moyennement concentré, qui en extrait de l'acide silicique. Après ce traitement, il ne reste plus qu'à laver la matière cristalline et à la sécher.

Dans diverses expériences, 100 parties d'aluminium ont donné de 70 à 80 parties d'aluminium silicifère, contenant de 65 à 75 pour 100 de son poids de silicium cristallin. C'est l'aluminium qui paraît déterminer la cristallisation du silicium, comme la fonte détermine la formation du graphite artificiel.

Dans cet état, le silicium forme des lamelles brillantes et opaques, tout à fait semblables au graphite des hauts fourneaux; seulement, son éclat est plus métallique, et sa couleur tire sur le gris de plomb. Lorsque dans sa préparation on a employé un excès d'aluminium, ou que la durée de la fusion a été trop courte, on obtient un culot moins riche en silicium; mais le silicium forme, dans ce cas, des cristaux isolés que l'on trouve en partie à la surface sous forme de tables hexagonales. Les arêtes de ces cristaux sont souvent courtes.

Le silicium est très-dur : il raye le verre, mais il n'entame pas la topaze. A 100 degrés, sa densité est de 2,490. Il est, par conséquent, plus léger que sa combinaison oxygénée, la densité du cristal de roche et des différentes espèces de quartz s'élèvant de 2,6 à 2,8.

D'après les observations de M. Deville, le silicium cristallisé est un bon conducteur de l'électricité. Le même chimiste a constaté qu'on peut le chauffer au rouge blanc dans l'oxygène, sans qu'il brûle ou qu'il change de poids. J'ai confirmé de mon côté cette grande stabilité, que Berzelius avait déjà reconnue au silicium pulvérulent et calciné. Par contre, lorsqu'on le chauffe avec du carbonate de potasse, au rouge, il décompose l'acide carbonique avec un vif dégagement de lumière en se transformant en acide silicique. Aucun acide ne l'attaque. Une solution concentrée de potasse ou de soude le dissout lentement avec dégagement d'hydrogène. Lorsqu'on le chauffe au rouge naissant, dans un courant de chlore sec, il brûle complétement en se transformant en chlorure de silicium.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Sur la Décomposition électrochimique de l'eau servant de conducteur dans les phénomènes d'induction électrostatique; par M. L. Soret (1).

M. Faraday a consacré la séance du 25 mai 1855 de l'Institution royale de Londres à discuter la question de savoir si l'eau et, en général, les électrolytes possèdent un pouvoir conducteur propre semblable à celui des métaux. Il a signalé, en particulier, comme un argument favorable à cette conductibilité physique, le fait que l'eau se comporte comme les métaux dans les phénomènes d'induction électrostatique. C'est ainsi que l'on peut former une bouteille de Leyde en remplaçant les armatures métalliques par de l'eau; c'est ainsi que, dans une sphère d'eau isolée et placée a une petite distance d'un corps électrisé, les deux électricités seraient séparées et se transporteraient l'une dans la partie la plus rapprochée, l'autre dans la partie la plus éloignée du conducteur; c'est ainsi encore que, pendant les orages, l'eau suspendue en l'air ou mouillant le sol transporte des quantités considérables d'électricité. Comment concevoir que la propagation de cet agent, dans ces conditions, puisse être accompagnée de décomposition chimique?

J'ai pensé qu'il y aurait quelque intérêt à rechercher s'il y a encore une action électrolytique lorsque l'électricité est mise en mouvement par un effet d'influence, comme dans les cas indiqués par M. Faraday.

(1) Ce Mémoire est reproduit textuellement, sauf quelques abréviations, d'après la *Bibliothèque universelle de Genève*, cahier de mars 1856.

Il est évident que lorsqu'il s'agit de quantités d'électricité aussi faibles que celles qu'il est possible de déplacer par induction, on ne peut guère espérer d'apprécier les produits de la décomposition en les recueillant; mais la polarisation des électrodes peut indiquer s'il y a eu électrolyse.

Voici l'expérience que je me suis proposée. Si l'on prend deux vases en verre concentriques, que l'on verse de l'eau jusqu'à une certaine hauteur dans tous les deux, et qu'on fasse communiquer l'eau du vase intérieur avec le conducteur d'une machine électrique, et l'eau du vase extérieur avec le sol, on formera une véritable bouteille de Leyde avec des armatures d'eau. Si l'on met la machine en mouvement, nous dirons, en employant le langage habituel, que l'électricité positive sort du conducteur de la machine, pénètre dans l'eau pour s'accumuler à la surface extérieure du vase de verre; tandis que l'électricité négative, attirée par l'électricité positive de l'armature intérieure, sort du sol, pénètre par un conducteur métallique dans l'eau contenue dans le vase extérieur, et vient s'accumuler à la surface extérieure du vase intérieur. Il s'agit de voir si les électrodes, c'est-à-dire les extrémités des conducteurs métalliques qui plongent dans l'eau, sont polarisées, ce qui serait un indice certain d'une décomposition de l'électrolyte d'après l'opinion de la plupart des physiciens.

Il pourra fort bien arriver que la quantité d'électricité suffisante pour charger la bouteille de Leyde ne soit pas assez grande pour produire une polarisation sensible; mais on pourra répéter plusieurs fois cette opération. A cet effet, après avoir chargé la bouteille, il faudra opérer la réunion des deux électricités, mais sans faire passer la décharge par l'électrode qui avait servi à amener le fluide; car, dans sa propagation en sens inverse, l'électricité détruirait l'effet qu'elle avait produit d'abord. Pour cela, il faudra mettre en communication l'eau du vase extérieur avec celle du vase intérieur par un arc métallique, pour

que l'électricité s'échappe par un chemin différent de celui qu'elle avait suivi à son entrée.

M. de la Rive a bien voulu me prêter son précieux concours et faire avec moi ces expériences qui sont assez délicates.

Nous avons pensé que c'était l'électrode plongeant dans le vase extérieur plutôt que l'autre, dont il convenait d'examiner l'état de polarisation. En effet, dans le vase intérieur il y a toujours une certaine quantité d'électricité libre dont une partie se dissipe dans l'air; il y a donc là transport d'une petite quantité d'électricité dont le mouvement n'est pas déterminé par induction; en d'autres termes, l'électrode du vase intérieur pourrait être polarisée par le courant qui pénètre dans l'eau, et en sort par déperdition dans l'air : M. Buff a reconnu en effet que l'on pouvait décomposer l'eau dans des conditions analogues.

Il faut avoir soin aussi que le vase intérieur soit parfaitement isolant; car si l'électricité venait à s'écouler en glissant le long des parois de ce vase, il y aurait en définitive un courant réel provenant de la machine et se rendant dans le sol par l'intermédiaire de l'eau et des électrodes.

Voici comment l'expérience a été disposée. Un vase de verre bien propre et bien séché a été à moitié rempli avec de l'eau ordinaire ou de l'eau légèrement acidulée; on l'a posé sur un gâteau de résine pour être plus sûr de l'isolement. Dans cette eau on a plongé deux lames de platine parfaitement décapées d'après le procédé que M. Faraday a indiqué, c'est-à-dire qu'on les avait chauffées sur une lampe à alcool, puis frottées avec un morceau de potasse caustique qui se fondait sur le platine chaud, et enfin lavées à l'eau distillée, à l'acide sulfurique et de nouveau à l'eau distillée. Ces deux lames de platine, soudées à un fil de même métal destiné à établir les communications, étaient soutenues par des tiges de verre s'appuyant sur les bords du vase; le tout était assujetti avec de la cire à cache-

ter de manière à ne laisser aucune mobilité aux lames de platine.

Dans ce vase on en a placé un second consistant en une longue éprouvette cylindrique en verre de $0^m,7$ de hauteur environ. Cette éprouvette était vernie extérieurement à la gomme laque, et son bord supérieur était muni d'un bourrelet de cire à cacheter. On a versé au fond de cette éprouvette une certaine quantité d'eau en évitant de mouiller les parois intérieures au-dessus du niveau que l'eau devait atteindre. Grâce à ces dispositions, on est certain d'éviter un transport direct de l'électricité de la machine le long des parois du vase intérieur; on peut au reste s'en assurer par une expérience directe, comme on le verra plus bas.

Puis on a mis l'eau contenue dans l'éprouvette intérieure en communication avec le conducteur d'une machine électrique au moyen d'une chaîne en laiton.

Avant de mettre le plateau de la machine en mouvement, c'est-à-dire avant chaque expérience, on mettait les deux lames de platine en communication avec les deux bouts du fil d'un galvanomètre sensible pour s'assurer qu'aucun courant ne se produisait, et que par conséquent les lames étaient parfaitement dépolarisées.

Cela fait, on détachait les fils du galvanomètre, et l'on mettait une des lames de platine en communication avec le sol, soit en tenant à la main le fil de platine qui y était soudé, soit par l'intermédiaire d'une chaîne métallique. Puis on mettait la machine électrique en mouvement.

En chargeant une seule fois cette espèce de bouteille de Leyde, et en rétablissant la communication des lames de platine avec le galvanomètre, on n'observait pas de polarisation sensible.

Il fallait voir si l'on obtiendrait un effet en donnant plusieurs charges consécutives. En effectuant la décharge on devait, nous l'avons dit, éviter de la faire passer par la

lame de platine; car ce courant, dont le sens eût été inverse du premier, aurait détruit la polarisation de la lame en produisant une décomposition inverse ou plutôt une recomposition des éléments séparés. A cet effet on interrompait la communication de la lame avec le sol, puis on plongeait dans l'eau du vase extérieur l'extrémité d'une tige de cuivre recourbée, et avec l'autre extrémité on venait toucher la chaîne métallique qui plongeait dans l'eau du vase intérieur. Au bout de quelques instants de contact, nécessaires pour que la recomposition des fluides fût complète, on enlevait la tige de cuivre, on rétablissait la communication de la lame de platine avec le sol, et l'on recommençait à charger.

La machine électrique était suffisamment énergique (1) pour que la bouteille fût complétement chargée après trois tours du plateau. Dans la plupart des expériences on a effectué seize charges et décharges consécutives, ce qui exigeait quarante-huit tours de plateau.

Lorsque, après ces seize charges, on mettait les lames de platine en communication avec les fils du galvanomètre, on observait un courant, et l'aiguille déviait de 25 à 30 degrés environ (2). Le sens du courant indiquait que de l'hydrogène avait dû se déposer à la surface de la lame de platine communiquant avec le sol pendant l'expérience; et c'est ce qui devait être, car quand on dit que l'électricité négative pénètre dans l'eau par la lame de platine, c'est comme si l'on disait que le courant va de l'eau au sol ou que la lame est l'électrode négative. Il paraît donc qu'il y a une

---

(1) Elle avait été récemment arrangée par M. Steiner de Francfort : on connaît la puissance que les perfectionnements de cet artiste donnent aux machines électriques.

(2) L'intensité du courant varie avec la conductibilité de l'eau dans laquelle les lames de platine sont plongées; si l'eau est acidulée, la déviation est plus forte que dans l'eau ordinaire (eau du Rhône).

décomposition, quelque difficulté que l'on ait à concevoir le dégagement de l'oxygène à la surface du verre.

Nous avons indiqué les précautions qui ont été prises pour éviter tout écoulement d'électricité le long des parois du vase intérieur. Pour reconnaître si l'isolement était suffisant, on plaçait sur le bord supérieur du vase intérieur un disque métallique qui en formait comme le couvercle; on mettait ce disque en communication avec la machine en mouvement, tandis que l'on touchait avec la main le fil soudé à la lame de platine pour la relier au sol. Après avoir fait tourner la machine pendant un moment, on examinait, à l'aide du galvanomètre, si la lame était polarisée. Une déviation de l'aiguille serait alors la preuve certaine d'un isolement imparfait, car l'eau du vase intérieur ne communiquant plus avec la machine, on ne pourrait attribuer cet effet à l'électricité d'influence; ce serait l'électricité glissant le long des parois du vase intérieur, pénétrant dans l'eau qui l'entoure et de là passant dans le sol, qui pourrait seule déterminer la polarisation de la lame.

Dans les premières expériences que nous avons faites, l'influence de cette déperdition était très-sensible, parce que le vase intérieur n'était pas assez haut et qu'il n'était pas verni; mais avec la grande éprouvette on n'observait pas de polarisation lorsqu'on soumettait l'appareil à l'épreuve que nous venons d'indiquer.

Nous avons répété un grand nombre de fois l'expérience principale en la variant. On mettait tantôt l'une des lames de platine, tantôt l'autre en communication avec le sol, ce qui n'amenait pas d'autre changement dans le résultat que de renverser le sens de la déviation du galvanomètre. Nous avons aussi versé une couche d'essence de térébenthine sur l'eau du vase extérieur, afin d'obtenir l'isolement avec plus de certitude encore; le résultat est toujours le même, mais il est d'une observation moins facile; en effet, le galvanomètre est soumis à des perturbations pro-

venant soit de l'action chimique de l'eau acidulée sur l'essence, soit de l'agitation du liquide non homogène, agitation qu'il est impossible d'éviter quand on emploie de l'essence, parce qu'il se produit des mouvements assez violents à la surface au moment de la décharge.

Enfin nous avons été conduits par les raisonnements suivants à une modification qui nous a paru très-concluante. M. Buff a démontré que l'électricité de la machine décompose l'eau quand elle la traverse directement. Le seul cas par conséquent où l'on peut supposer un transport d'électricité non accompagné d'électrolyse, c'est celui où le liquide ne se trouve pas entre deux électrodes. En d'autres termes, on pourrait admettre que l'électricité décompose l'eau, il est vrai, quand l'une des électrodes amène de l'électricité positive et l'autre de l'électricité négative, la double attraction de ces fluides pour l'oxygène et pour l'hydrogène déterminant la décomposition : mais que, lorsqu'il n'y a qu'une seule électrode, la décomposition n'a pas lieu ou qu'elle a lieu d'une manière partielle. Or ce dernier cas est celui de notre expérience ; car, si sur la lame de platine l'hydrogène rencontre l'électricité négative nécessaire à son dégagement, on ne peut pas admettre que sur la surface du vase de verre l'oxygène rencontre l'électricité positive. L'expérience telle qu'elle a été décrite montre bien que, même dans ce cas, il y a une décomposition tout au moins partielle, puisqu'il y a polarisation de l'électrode. Mais pour montrer que cette décomposition est aussi forte que s'il y avait eu deux pôles, voici comment nous avons opéré.

Au lieu de faire communiquer directement la lame de platine avec le sol, on a disposé à côté du vase extérieur un autre vase tout semblable, rempli d'un liquide identique ; dans ce second vase on a plongé deux lames de platine bien décapées, et de même dimension que celles du premier vase ; on a fait communiquer la lame de platine du premier vase avec l'eau du second au moyen d'un fil de cuivre, et

c'est une des lames de ce second vase qui a été mise en communication avec le sol; puis, à cette différence près, on a répété l'expérience comme précédemment. Après les seize décharges consécutives on a successivement relié les deux paires de lames de platine aux fils du galvanomètre, et l'on a observé très-sensiblement la même déviation de l'aiguille pour chacune.

Ainsi la quantité d'eau décomposée, mesurée par la polarisation des électrodes, paraît être la même dans le vase que le courant traverse entre deux électrodes et dans le vase où il n'y a qu'un pôle.

On pourrait peut-être faire encore une objection, et dire que, s'il y a décomposition chimique, c'est qu'une partie de l'électricité a traversé le verre; on sait, en effet, que certaines espèces de verre transmettent le courant électrique même à la température ordinaire. Cette supposition ne nous paraît pas admissible; en effet, dans cette hypothèse, si, au lieu de décharger la bouteille à tous les trois tours de plateau, on donnait quarante-huit tours sans la décharger, on devrait observer une polarisation plus forte de la lame de platine, car pendant tout ce temps les deux surfaces du verre se trouveraient au maximum de tensions opposées; il devrait donc y avoir plus d'électricité transmise qu'en déchargeant fréquemment la bouteille. L'expérience montre, au contraire, qu'en opérant ainsi, la polarisation de la lame de platine est à peu près insensible.

Ces expériences sont donc défavorables à l'hypothèse d'un pouvoir conducteur propre pour l'électricité existant chez les liquides.

Observations météorologiques faites à l'Observatoire de Paris. — JANVIER 1856.

JOURS DU MOIS.	9 HEURES DU MAT. Temps vrai.			MIDI. Temps vrai.			3 HEURES DU SOIR. Temps vrai.			6 HEURES DU SOIR. Temps vrai.			9 HEURES DU SOIR. Temps vrai.			MINUIT. Temps vrai.			THERMOM.		ÉTAT DU CIEL	VENTS
	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	Maxima.	Minima.	A MIDI.	A MIDI.
1	757,76	2,1	1,3	756,32	3,0	3,1	754,91	7,0	6,6	754,71	5,1	4,7	753,74	2,8	»	1752,46	1,3	1,4	7,1	0,8	Beau	E.S.E. faib.
2	751,14	2,7	2,7	749,38	6,0	5,9	747,69	8,4	*8,0	746,90	8,6	8,2	»	»	»	747,86	7,4	6,7	»	0,6	Très-nuageux	E.S.E. faib
3	748,63	7,2	*6,6	747,26	8,3	*7,9	747,25	9,5	8,8	749,07	7,9	7,1	750,85	6,2	6,1	750,86	5,0	5,2	9,7	5,6	Couvert; pluie	E. faible.
4	750,70	2,5	2,6	749,76	5,7	5,4	749,58	8,1	7,6	749,34	6,2	5,9	749,40	4,6	5,2	749,14	4,8	5,4	8,3	1,3	Très-nuageux	S.E. faible
5	747,63	6,8	6,9	746,69	9,8	10,0	746,11	9,6	*10,6	745,65	8,4	*10,0	744,64	7,9	8,2	743,95	8,2	8,9	10,8	4,3	Couvert	S S E. faib
6	740,99	8,5	»	739,61	9,4	»	737,84	9,8	9,6	738,45	8,9	8,7	738,40	6,2	7,5	737,35	4,6	4,8	9,9	7,5	Couvert; pluie fine	S S.E. faib.
7	733,77	6,2	»	728,91	8,9	»	*730,30	9,3	*8,5	*728,70	7,6	6,6	727,77	7,3	*6,9	727,54	7,1	6,7	10,0	4,3	Couvert	S. E.
8	4733,15	6,8	6,3	733,49	8,3	7,8	733,37	8,5	7,8	734,33	7,8	7,6	734,94	8,0	*7,6	735,52	7,4	7,0	9,0	6,0	Couvert	O.N.O. faib
9	737,15	4,6	4,7	736,93	6,5	6,4	736,92	7,6	7,2	736,68	7,1	7,2	736,23	6,5	6,4	735,84	5,8	5,7	7,8	4,2	Couvert	S. faible.
10	736,96	6,1	5,6	737,76	7,3	7,1	739,05	7,8	*7,0	740,54	4,4	4,9	742,00	2,8	*2,8	742,91	2,6	2,4	7,8	5,5	Couvert	S.S.E. faib
11	747,79	0,0	—0,1	749,08	1,4	+1,1	750,37	1,9	1,4	751,79	0,7	0,6	753,37	—0,6	0,6	754,87	—0,4	—0,6	2,6	0,0	Couvert	N.N.E. fort
12	761,13	—1,4	—0,9	762,99	—0,7	—0,1	764,15	1,0	0,6	766,01	—0,4	—0,3	767,52	—1,0	—0,8	768,12	—1,2	—1,1	1,3	—1,5	Beau	N. tr.-fort.
13	771,38	—2,0	—2,4	771,37	—0,6	—1,0	770 11	—0,5	—1,1	769,84	—3,2	—2,6	768,13	—3,4	—2,8	767,25	—5,0	—4,6	0,0	—2,0	Très-beau	N.E.as fort.
14	763,76	—6,0	—6,4	762,02	—3,0	—3,2	760,47	—1,8	—2,2	760,10	—2,9	—2,1	759,24	—3,4	—2,0	758,12	—2,8	—1,4	—1,7	—6,5	Beau	E. faible
15	757,66	—0,5	*1,0	757,87	1,4	0,7	758,94	2,0	*1,6	760,18	2,6	3,4	761,46	2,0	1,4	761,74	0,9	0,9	2,8	—3,4	Couvert; pluie	E.S.E. faib.
16	761,30	1,2	0,7	760,39	2,6	2,2	759,11	2,6	2,2	758,31	2,4	»	756,89	1,6	»	754,87	1,1	+0,7	3,0	—2,4	Couvert	S.S.O. faib
17	752,38	1,9	2,4	751,35	5,2	5,0	751,26	5,2	*5,1	751,51	5,2	5,1	751,51	4,9	4,8	751,17	5,4	5,3	5,4	0,4	Couvert	S.S.E. faib
18	750,45	7,6	7,9	749,75	11,1	10,4	748,54	11,4	11,3	»	»	»	745,94	5,3	5,7	745,05	4,8	5,0	11,8	4,5	Couv.; qq. éclaircies	S. faible.
19	742,40	6,1	6,2	741,17	9,6	9,3	741,20	9,4	9,3	740,96	6,4	6,4	741,22	6,6	6,5	740,78	5,0	—4,9	9,9	4,2	Couvert	S. faible.
20	741,12	5,4	»	739,01	9,1	»	737,35	8,4	»	736,27	9,3	»	736,58	10,3	9,4	737,18	9,7	9,4	10,4	4,3	Couvert	S.E. as. fo.
21	738 37	9,4	»	737,90	12,0	12,0	737,81	11,9	12,0	737,88	9,8	9,6	737,91	8,2	9,1	737,45	9,0	9,6	13,3	5,5	Nuageux	S. ass. fort
22	739,17	10,0	9,5	741,05	11,5	11,4	742,77	11,0	10,4	744,20	9,5	9,4	744,92	8,9	9,6	744,22	8,9	9,5	11,7	7,6	Très-nuageux; nimbus	O. faible.
23	744,26	10,8	* 0,0	743,97	13,2	13,4	746,48	13,6	13,4	748,21	10,4	9,9	748,54	8,8	9,0	747,28	8,2	8,2	13,8	8,4	Nuageux; soleil	O.S.O. faib.
24	741,74	12,3	11,9	740,47	13,3	12,6	741,63	12,5	12,3	741,39	10,8	10,4	739,47	10,8	10,8	739,07	8,8	8,7	13,9	7,6	Nuages; éclaircies	S.S.O. faib.
25	740,51	8,0	7,8	741,08	10,6	9,8	741,40	10,0	9,4	743,32	8,6	8,1	745,43	7,6	6,9	746,97	5,2	4,4	11,2	3,4	Très-nuageux	O S.O.tr -fo
26	749 82	5,4	5,1	750,21	6,4	6,2	749,29	9,0	8,5	748,71	6,7	5,8	748,58	6,6	6,2	747,88	5,9	5,5	11,1	5,0	Couvert	S.O. faible.
27	750 39	5,7	5,3	751,40	7,2	5,6	751,82	8,1	7,8	752,49	5,4	5,0	752,90	2,9	3,3	752,61	2,9	3,1	8,3	5,3	Couvert	O. faible.
28	752,08	0,7	0,4	751,65	0,6	0,1	751,37	2,3	1,7	751,72	2,1	2,1	751,81	1,4	1,5	751,54	2,8	2,7	2,5	0,5	Brouillard épais	O.N.O faib.
29	751,71	3,2	2,5	751,35	4,2	3,7	750,68	3,8	*3,6	749,85	2,5	2,4	748,89	2,1	»	748,10	1,2	»	4,6	0,6	Nuageux	O. faible.
30	750,87	—0,1	—0,4	752,97	1,7	1,2	753,88	2,2	1,8	755,72	1,6	1,5	757,70	1,2	»	759,07	—0,2	»	2,2	—0,4	Qq. cum.; beau; vap.	O.N.O. faib.
31	760,84	0,4	0,4	761,06	4,2	3,4	761,07	4,1	4,0	762,06	3,4	3,4	762,67	0,8	0,5	763,26	0,5	0,2	5,2	—1,3	Nuageux	O.,N.O. as. f

(1) Cette observation a été faite à minuit 35m. (2) Cette observ. a été faite à 3 h. 15 m. (3) Cette observation a été faite à 6 h. 35 m. (4) Cette observation a été faite à 9 h. 8 m.

Quantité de pluie en millimètres tombée pendant le mois : Cour, 46mm,36 ; terrasse, 39mm,72.

NOTA. Les astérisques placés dans la colonne du thermomètre tournant indiquent que ce thermomètre, qui n'est, jusqu'à nouvel ordre, qu'un thermomètre d'essai, était mouillé par la pluie.

JOURS DU MOIS.	9 HEURES DU MAT. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	MIDI. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	3 HEURES DU SOIR. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	6 HEURES DU SOIR. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	9 HEURES DU SOIR. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	MINUIT. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	THERMOM. Maxima.	Minima.	ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
1	762,39	—0,1	0,0	762,33	3,2	3,0	761,07	3,4	3,0	760,57	2,8	2,8	760,11	2,5	2,4	759,26	1,4	1,6	3,6	—1,7	Couvert	N O. ass. fo.
2	757,70	1,4	1,0	757,03	2,2	2,0	756,11	1,9	1,8	755,01	0,7	0,5	756,77	0,3	0,1	756,84	—1,2	»	2,6	0,9	Couvert	E. faible.
3	757,71	—1,2	»	757,86	3,0	»	757,09	3,1	»	757,98	2,7	»	758,39	0,4	0,5	758,55	0,1	0,3	»	—2,0	Beau ; vap à l'horizon.	E. faible.
4	758,73	—0,9	»	758,63	1,4	»	758,50	2,7	2,4	759,36	0,8	»	759,80	1,0	0,6	761,09	1,9	1,6	»	»	Beau	S. S. E. faib
5	764,47	4,6	4,2	765,29	7,2	6,4	764,84	5,6	»	763,91	5,0	*4,6	765,85	4,0	3,7	765,95	3,8	3,4	7,5	—0,8	Très-nuageux	O. faible.
6	764,53	4,6	*4,2	762,94	7,0	6,4	760,90	9,8	8,9	759,80	8,0	7,3	759,20	8,6	8,5	758,66	8,3	8,4	10,3	0,5	Couvert	S. faible.
7	758,08	9,8	9,2	758,28	11,1	10,7	758,89	12,5	12,2	760,05	11,3	11,1	760,86	11,2	10,9	761,97	11,6	11,4	12,9	4,7	Couvert; nimbus	S. O. tr.-fo.
8	763,60	11,5	11,4	763,67	15,2	14,6	763,77	14,7	14,0	763,67	11,0	10,9	763,16	8,9	8,6	762,52	6,6	6,4	16,1	9,5	Assez beau ; vapeurs	S. O. faible.
9	761,01	5,1	5,2	760,65	11,5	11,6	759,43	13,7	12,9	760,55	9,8	9,4	760,52	8,9	8,6	760,65	6,9	6,5	13,9	3,5	Nuageux ; cumulus	S. O. faible.
10	760,52	7,0	6,6	759,69	10,4	9,4	757,74	11,7	11,2	757,73	10,2	9,4	756,35	8,5	8,4	756,35	7,4	7,1	11,8	5,2	Couvert	S E. faible.
11	756,12	6,6	7,0	755,69	9,8	9,4	755,28	10,0	9,5	756,51	9,2	8,8	756,76	8,2	8,1	756,91	8,2	8,0	10,2	4,4	Couvert	S. faible.
12	757,36	6,7	6,3	758,73	11,4	11,0	755,15	13,1	12,6	755,49	11,0	*10,7	755,66	10,6	10,4	756,09	10,6	10,4	13,9	4,4	Ciel vaporeux ; soleil	S. S. O. faib.
13	755,53	10,4	10,2	754,41	11,5	11,1	753 55	12,7	12,2	753,78	11,3	*10,8	754,39	10,6	10,8	755,46	9,5	9,6	12,8	6,9	Couvert	S. S. E. faib
14	758,60	8,8	8,4	756,73	10,2	10,0	755,78	10,7	10,2	755,09	8,9	8,8	755,05	8,0	8,2	754,94	7,2	7,4	10,9	7,8	Couvert	S. O. faible.
15	755,91	7,4	6,8	755,26	10,1	9,4	754,02	10,2	9,7	753,79	8,0	8,5	753,45	6,0	6,2	752,93	4,3	3,4	11,0	6,6	Couv.; qq. éclaircies	S. S. O. faib
16	750,47	5,3	5,0	750,01	7,6	7,4	749,18	10,0	10,0	749,08	8,1	8,0	751,16	5,9	5,8	750,22	3,8	3,4	10,1	3,6	Très-nuageux	E. N. E. faib.
17	750,80	3,6	»	750,33	7,4	»	750,06	7,9	»	750,67	5,3	»	750,53	5,4	5,1	750,50	4,4	4,0	8,6	2,3	Beau ; qq. lég. nuages	N. N. E. as. ff
18	749,80	3,0	*2,9	749,33	4,8	»	748,74	6,1	5,9	749,20	5,6	5,3	749,83	4,9	»	750,48	2,7	1,9	6,2	2,2	Couvert ; petite pluie	E. S. E.
19	752,00	3,0	2,4	751,61	7,5	7,4	750,64	8,8	8,4	750,55	7,0	6,8	750,75	5,4	»	750,38	4,2	»	9,0	»	Beau ; cumulus	S. faible.
20	750,43	2,3	2,3	749,61	3,9	3,8	748,92	3,6	3,3	748,45	2,4	2,1	749,03	1,6	1,5	749,11	0,8	0,5	4,6	1,3	Couvert	N. N. E. as. f.
21	749 60	1,2	0,9	750,45	2,6	2,5	751,16	2,2	2,0	752,38	1,2	*1,3	753,74	1,2	*1,1	754,26	0,8	0,6	3,5	0,6	Couvert	N. N. E. fort
22	758,81	—1,7	—1,9	756,52	—0,4	—0,6	755,52	2,6	2,4	756,40	1,2	1,0	756,53	1,2	0,8	756,10	1,0	0,6	2,8	—1,9	Beau ; qq. n. et vap	N. N. E. as. f
23	758,08	3,6	3,4	758,66	6,2	5,6	759,15	7,1	6,9	760,59	6,4	6,0	761,81	5,2	4,4	762,86	5,2	4,5	7,2	1,2	Nuageux	N. O. faib.
24	767,17	4,1	3,9	768,07	5,8	5,3	767,98	6,2	5,5	768,95	5,8	5,0	769,78	5,7	4,8	770,48	5,4	4,3	6,4	3,5	Couvert	N. N. E. faib.
25	772,03	4,6	4,1	771,67	8,0	7,5	770,84	8,4	7,7	770,79	7,0	6,1	770,90	6,2	»	770,47	2,2	»	8,8	2,2	Beau ; cumulus	S. tr.-faib.
26	769,88	4,8	3,6	769,33	8,2	7,6	768,13	9,6	8,9	768,21	8,7	8,4	768,65	7,3	»	768,33	7,4	»	9,7	—0,1	Nuageux	O. tr.-faib.
27	768,46	7,8	7,5	768,21	9,6	9,4	767,97	9,5	*9,1	768,32	10,0	9,6	768,97	9,1	9,1	769,19	8,7	8,7	10,1	4,5	Couvert	O. tr.-faib.
28	769,64	8,1	8,0	769,49	9,2	8,9	768,56	8,6	8,2	768,46	7,4	7,3	768,43	5,6	6,4	768,15	4,6	4,7	»	7,6	Couvert	E. S. E. faib.
29	768,93	3,4	3,1	768,72	7,6	7,2	768,28	9,8	9,1	768,57	9,6	9,5	769,77	5,4	4,8	770,11	4,4	4,4	10,0	2,3	Beau ; vap., soleil	E. N. E. faib

(1) Cette observation a été faite à 3 h. 12m.

Quantité de pluie en millimètres tombée pendant le mois : Cour, 8mm,33 ; terrasse, 7mm,03.

NOTA. Les astérisques placés dans la colonne du thermomètre tournant indiquent que ce thermomètre, qui n'est, jusqu'à nouvel ordre, qu'un thermomètre d'essai, était mouillé par la pluie.

RECHERCHES SUR LES PHÉNOMÈNES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DE LA CONTRACTION MUSCULAIRE;

PAR M. CH. MATTEUCCI (1).

PREMIÈRE PARTIE.

En 1844, lorsque je m'occupais avec activité d'électrophysiologie, j'ai communiqué à l'Académie quelques expériences qui avaient pour but de mesurer la quantité de travail musculaire produit par un certain poids de zinc oxydé dans la pile, et dont le courant servait à exciter la contraction d'une grenouille. J'avais eu bien soin de déclarer dans ma Note que mes expériences sur un sujet si nouveau et si difficile étaient très-imparfaites, et je me bornais à conclure qu'une action chimique donnée, employée sous forme d'électricité à exciter les nerfs, et par conséquent la contraction musculaire, produisait une quantité de travail utile plus grande que dans les machines à vapeur ou dans les machines électromagnétiq" J'avais eu soin de ne faire passer le courant pour chaque contraction que durant un temps très-court (à peu près 0,32 de seconde); car, comme tout le monde le sait, tandis que l'action chimique employée pour mesurer le courant se prolonge pendant tout le temps que le circuit reste fermé, l'excitation du nerf s'accomplit au contraire dans un temps très-court au commencement et à la fin du passage du courant. J'ai depuis tâché de perfectionner ces recherches, et, dans la septième série de mes Mémoires d'électrophysiologie,

(1) Cet extrait est la traduction d'une grande partie de la leçon d'ouverture de mon Cours sur les phénomènes physiques et chimiques des corps vivants de cette année; le Mémoire entier paraîtra dans une prochaine livraison du *Nuovo Cimento*.

insérés dans les *Philosophical Transactions* de la Société royale de Londres 1847, j'ai décrit les résultats des nouvelles expériences faites pour mesurer avec le disque tournant et enfumé de Watt et de M. Morin la durée des différents actes de la contraction; parmi ces résultats, je rappellerai que j'ai fixé la durée du phénomène entier de la contraction à environ *un tiers* de seconde.

J'ai repris tout dernièrement ce sujet dans le but particulier de déterminer avec une plus grande exactitude la durée du passage du courant nécessaire pour produire l'excitation normale du nerf, et, par conséquent, la contraction du muscle correspondant. Si l'on réfléchit que la décharge d'une bouteille de Leyde très-petite, et qui ne peut être sensible à nos électroscopes les plus délicats, suffit toutefois pour exciter la contraction d'une grenouille, on est forcé d'admettre que la quantité d'électricité nécessaire pour exciter un nerf (quelle que soit d'ailleurs la loi et la nature, encore tout à fait inconnue, de l'irritation électrique des nerfs), est beaucoup plus faible que celle que j'avais d'abord déduite de mes premières expériences. J'ai repris de nouveau cette recherche avec une méthode à peu près semblable à celle imaginée par M. Pouillet pour mesurer avec l'électricité des intervalles de temps très-courts. A cet effet j'avais une grande roue de 6 mètres de circonférence à laquelle je pouvais communiquer une vitesse de quatre tours par seconde : sur une face de cette roue était encastrée une bande de cuivre amalgamé, large de 1 millimètre. Je fermais avec cette bande un circuit électrique qui comprenait une pile, un galvanomètre et une grenouille préparée et suspendue à un dynamomètre; cette fermeture se produisait en poussant, avec un mécanisme, deux ressorts contre la roue lorsqu'elle était en rotation. D'un autre côté, je pouvais facilement déterminer la quantité de zinc transformé en courant dans cet intervalle de temps : pour cela, je faisais passer pendant plusieurs jours

le courant de la pile, formée d'une petite lame de zinc amalgamé, d'une lame de platine et d'eau de puits, dans une solution de nitrate d'argent, qui est un liquide certainement aussi bon conducteur que les muscles de la grenouille. Le résultat a été que le passage du courant de cette pile, qui n'a duré que $\frac{1}{10000}$ de seconde, ce qui représentait rigoureusement $0^{gr},000000007$ de zinc oxydé dans la pile, suffisait à exciter la contraction normale. Il n'y a plus qu'à comparer ce nombre à celui qui représente le travail mécanique d'une contraction de la grenouille pour se convaincre que, quelle que soit l'idée qu'on puisse se faire de l'irritation électrique des nerfs, il n'existe pas de proportion entre les deux phénomènes. Cette conclusion, et d'autres considérations que je dois supprimer ici et qui ont été émises pour la première fois dans l'*Essai de Statique chimique* de M. Dumas, m'ont conduit à entreprendre les expériences dont j'ai résumé dans cet extrait les résultats principaux; ils prouvent l'existence et donnent la mesure d'un phénomène que j'appelle *la respiration musculaire pendant la contraction*.

Je ne m'arrêterai pas à décrire dans cet extrait tous les détails de la méthode que j'ai suivie dans ces expériences; je les rapporte dans mon Mémoire sans avoir la prétention d'apprendre aux autres quelques perfectionnements d'analyse chimique, mais seulement pour faire connaître exactement comment j'ai opéré.

Je prépare rapidement un certain nombre de grenouilles en leur enlevant la peau, tous les viscères et les pattes, et en leur coupant presque à moitié le bassin. Les grenouilles ainsi préparées, comme on le fait dans les expériences d'électrophysiologie, sont essuyées soigneusement avec du papier à filtre pour leur enlever tout le sang. Je fixe à des crochets métalliques, soudés à une tige de fil de cuivre, un certain nombre de ces grenouilles que j'introduis dans un volume donné d'air contenu dans une cloche sur le

mercure. J'introduis dans une autre cloche semblable le même nombre de grenouilles, également préparées, et prises dans des conditions identiques. A l'aide d'une autre tige métallique couverte de cire à cacheter, et qui communique aussi avec les grenouilles, je fais passer un courant, et j'excite ainsi des contractions pendant un certain temps. Lorsque l'expérience est finie, j'enlève les grenouilles; je mesure le volume de l'air, que j'analyse ensuite en absorbant l'acide carbonique par la potasse et l'oxygène par le phosphore, ou en faisant l'analyse avec l'eudiomètre. J'ai suivi en cela toutes les règles et les précautions indiquées dans le *Traité de Chimie* de M. Regnault, et j'ai eu soin de répéter mes expériences plusieurs fois. Dans tous les cas, j'ai comparé la respiration des muscles, récemment préparés et laissés en repos avec celle de muscles semblables, maintenus en contraction pendant dix, quinze ou trente minutes, à l'aide du petit appareil électromagnétique très-connu de M. Froment, et de deux ou trois éléments très-faibles de Daniell. Le plus souvent je n'ai pas prolongé l'expérience au delà de dix à quinze minutes, et même durant ce temps, vers la fin de l'expérience, j'interrompais le circuit de temps en temps pour avoir des contractions à peu près aussi fortes à la fin qu'au commencement de l'expérience. Il est essentiel, pour arriver à des résultats comparables, d'opérer sur des grenouilles de la même vigueur, c'est-à-dire qui ont été retirées de l'eau depuis le même temps. Parmi les précautions qu'il faut suivre dans ces expériences, je signalerai celle qui est relative à l'usage d'un fil de fer très-mince pour former les crochets qui soutiennent les grenouilles dans la cloche à contraction; avec ce fil, et un ou deux éléments seulement de Daniell, la quantité d'oxygène dégagé sur l'électrode positif est nulle, et il n'y a que $0^{cc},2$ d'hydrogène tout au plus développé sur l'électrode négatif, ce dont on s'assure en faisant passer le même courant pendant le même temps à travers l'eau lé-

gèrement acidulée. J'ajouterai encore que le volume de 70 à 80 centimètres cubes d'air, dans lequel j'ai renfermé les grenouilles préparées dans les différentes expériences, a été toujours sous une pression sensiblement égale à celle de l'atmosphère; je n'ai pu opérer que sur des muscles de grenouilles, à cause de la grande rapidité avec laquelle les muscles des mammifères et des oiseaux cessent de se contracter après la mort. Voici les principales conclusions de mes expériences.

1°. Lorsqu'on place des muscles de grenouilles récemment préparés et privés de la plus grande quantité du sang qu'ils contiennent, dans un espace limité d'air (70 à 80 centimètres cubes), on trouve, après 10, 30 ou 60 minutes, que le volume de l'air n'a pas sensiblement changé, et l'analyse nous apprend qu'il y a eu de l'oxygène absorbé et de l'acide carbonique exhalé, dont le volume est un peu moindre que celui de l'oxygène disparu. Dans le plus grand nombre de mes expériences j'ai trouvé de l'azote exhalé. A mesure que l'on prolonge la durée de l'expérience, c'est-à-dire après quelques heures, le volume de l'air commence à diminuer. Ces phénomènes, que j'appellerai désormais *respiration musculaire*, ne varient pas d'intensité, si toutefois l'expérience ne dure pas trop longtemps, en substituant à l'air atmosphérique le gaz oxygène; mais si l'expérience se prolonge et surtout si l'on ajoute un morceau de potasse, l'absorption de l'oxygène et l'exhalation de l'acide carbonique augmentent. L'exhalation de l'acide carbonique des muscles a lieu dans le gaz hydrogène comme dans l'air atmosphérique et dans l'oxygène, pour les premiers moments de l'expérience; mais après quelque temps cette exhalation diminue et cesse. Cette action des muscles sur l'air atmosphérique ne cesse pas par la perte de l'irritabilité du muscle, mais seulement elle subit une certaine diminution. L'activité de la respiration musculaire des grenouilles qui ont été tuées avec le gaz hydrosulfurique et avec l'acide sulfureux est considérablement diminuée. Les quantités d'oxygène ab-

sorbé et celles de l'acide carbonique exhalé par les muscles de grenouilles pendant un certain temps après la mort, d'après un grand nombre d'expériences, s'accordent presque rigoureusement avec les nombres que MM. Regnault et Resiet ont trouvés dans leurs belles expériences sur la respiration ; ce résultat me paraît fournir la preuve la plus directe en faveur de la théorie de la respiration considérée comme effet des actions chimiques de la nutrition (1).

2°. Pendant la contraction musculaire, l'absorption de l'oxygène et l'exhalation de l'acide carbonique et de l'azote

(1) Dans la partie historique de mon Mémoire, j'ai rappelé les anciennes expériences de Lavoisier et Seguin sur la respiration pendant le travail musculaire. J'ai dû rappeler aussi les expériences de Spallanzani sur la respiration des animaux inférieurs qui n'ont pas de poumon et de sang proprement dit. J'ai lu aussi quelque part des expériences sur l'action de la fibrine du sang sur l'air dans laquelle il y a absorption d'oxygène et exhalation d'acide carbonique. Mes recherches étaient achevées, lorsqu'on m'a fait remarquer dans la traduction française d'un ouvrage récent et très-instructif de Chimie physiologique de M. Lehmann, pages 364 et 365, un passage qui donnait à croire qu'on s'était récemment occupé en Allemagne de l'action des muscles sur l'air. Je dois à l'amitié de M. Valentin, à qui je me suis adressé pour demander des renseignements, la connaissance des deux seuls travaux récents qui existent sur ce sujet. L'un est dû à M. Liebig fils, qui a répété les anciennes expériences de M. de Humboldt sur la durée de l'irritabilité musculaire dans les différents gaz, et qui les a vérifiées en donnant quelques mesures ; l'auteur a montré en outre que les muscles privés de sang autant que possible absorbent de l'oxygène et exhalent de l'acide carbonique, et cela jusqu'à ce que les muscles cessent d'être irritables.

Le second travail est de M. Valentin lui-même, et plus ancien. M. Bertagnini a eu la bonté d'en rédiger un extrait qui paraîtra bientôt dans un prochain numéro du *Nuovo Cimento*. Dans un Mémoire très-étendu, le célèbre physiologiste de Berne a étudié les changements de la composition de l'air produits par les muscles pris depuis l'état de leur plus grande irritabilité jusqu'à celui où leur putréfaction se manifeste, et il a établi que toujours les muscles absorbent de l'oxygène et exhalent de l'acide carbonique. Il a étudié aussi l'action des muscles qui ont été refroidis ou plongés dans l'eau chaude, ou mâchés pour en détruire l'irritabilité. Ainsi, ni dans le travail de M. Liebig, ni dans celui de M Valentin, il n'est question d'aucune expérience de l'action sur l'air des muscles en contraction, ni de celle qu'exercent les muscles en repos, après avoir été assujettis à l'action de différents milieux gazeux, ou à d'autres modifications dont je *me suis* occupé avant d'entreprendre mes recherches sur la contraction.

augmentent. Pour démontrer en partie ces faits dans un cours, je suspends cinq grenouilles préparées dans un flacon cylindrique, et je fais contracter pendant dix à vingt minutes cinq grenouilles semblables suspendues dans un autre flacon : si l'on verse le même volume d'eau de chaux dans chacun de ces flacons, soit au commencement, soit à la fin de l'expérience, on voit très-distinctement une grande différence dans la quantité de carbonate de chaux qui se forme dans l'un ou dans l'autre flacon (1).

L'analyse par l'eudiomètre de l'air resté, qu'on peut faire dans la même séance, complète la connaissance et la mesure du fait de la respiration musculaire pendant la contraction. Pour donner une idée de mes résultats, je rapporte ici les nombres trouvés dans une expérience dans laquelle les grenouilles préparées ont été pendant une heure sous la cloche. Cinq grenouilles préparées, qui pèsent 34^{gr} 300, laissées en repos, ont absorbé un volume de 1^{cc},075 d'oxygène à 0 degré et 760 millimètres et ont exhalé 0^{cc},907 d'acide carbonique. Cinq grenouilles semblables, qui pesaient 34^{gr},200, ont été maintenues en contraction pendant cinq, dix et vingt minutes et laissées ensuite sous la cloche, pour les retirer au même moment que les grenouilles laissées en repos : ces cinq grenouilles ont absorbé 2^{cc},723 d'oxygène et exhalé 2^{cc},508 d'acide carbonique. Dans les expériences qui ont duré deux ou trois heures, en faisant de temps en temps contracter les grenouilles, l'excès d'oxy-

(1) Pour avoir une sorte de mesure, certainement très-imparfaite, de la quantité d'acide carbonique produite dans les deux cas, et mise en évidence par le carbonate précipité dans l'eau de chaux, je filtre rapidement les deux liquides qui ont conservé une réaction alcaline très-manifeste, et je neutralise la chaux qui reste libre avec une certaine quantité d'une solution d'acide chlorhydrique, que je mesure avec les divisions d'une burette. La quantité d'acide chlorhydrique est évidemment en raison inverse de la quantité de chaux transformée en carbonate. D'ailleurs, j'avais déterminé les quantités de carbonate de chaux qu'on obtient avec l'eau de chaux ordinaire, agitée avec des volumes donnés d'acide carbonique.

gène absorbé et d'acide carbonique exhalé par les muscles en contraction comparés aux muscles en repos, a été trouvé presque le même; en effet, dans un espace limité d'air, les contractions un peu fortes ne se prolongent jamais au delà de quinze à vingt minutes. Il résulte d'un grand nombre d'expériences bien concordantes entre elles, dont je donne ici les moyennes, que la quantité d'oxygène absorbé par un poids d'environ 34 grammes de muscles de grenouilles récemment préparées, *par le fait de leur contraction,* est $0^{gr},0018$, et la quantité d'acide carbonique exhalé en même temps est $0^{gr},0022$. Ces quantités représentent la différence entre la respiration des muscles en contraction et celle des muscles en repos.

Il est à peine nécessaire d'ajouter qu'on n'a plus obtenu cette différence, malgré le passage de l'électricité, lorsque les contractions n'avaient plus lieu, ce qu'on peut facilement constater, soit en employant un courant continu, soit en opérant sur des grenouilles qui ont été préparées depuis vingt ou vingt-quatre heures.

3°. Les muscles qui ont été pendant un certain temps en contraction, comme dans les expériences précédentes, contiennent une quantité d'acide carbonique plus grande que celle qu'on trouve dans des muscles semblables laissés en repos. On peut démontrer facilement ce résultat, même à l'aide de l'eau de chaux, par une expérience comparative qu'on fait en introduisant dans un flacon des muscles qu'on a fait contracter pendant dix à vingt minutes, et dans un autre flacon d'autres muscles laissés en repos pendant le même temps. Lorsque j'ai voulu mesurer la différence, j'ai mis les muscles en contact avec de l'hydrogène pur sur le mercure. Ainsi donc l'acide carbonique exhalé par les muscles en contraction ne représente pas toute la quantité de ce corps qui se produit dans ce même temps. Nous avons déjà vu qu'il y avait plus d'oxygène absorbé que la quantité contenue dans l'acide carbonique exhalé. D'un autre côté, nous savons

que le volume total de l'air dans lequel la contraction a lieu ne diminue pas, du moins si l'expérience ne dure pas au delà de quarante à soixante minutes ; il y a même dans les premières dix minutes, petite augmentation de volume, ce qui n'arrive jamais dans le muscle en repos. Ces résultats rendent difficile l'analyse entière du phénomène ; en conséquence je préfère attendre et répéter mes expériences avant de faire connaître les nombres qui expriment la quantité d'azote exhalé ; mais je n'hésite pas à affirmer dès à présent qu'il y a exhalation d'azote dans l'acte de la respiration musculaire et surtout pendant la contraction.

4°. Les muscles de grenouilles récemment préparées qu'on a fait contracter le plus longtemps possible dans un récipient (contenant une solution de potasse, pour absorber tout l'acide carbonique) et qu'on laisse dans cet état pendant douze à quinze heures, puis qu'on transporte dans un volume limité d'air sur le mercure, produisent des effets de respiration bien plus faibles que ceux d'autres muscles semblables en tout, mais qui n'ont pas été excités par le courant.

5°. J'ai mis tous mes soins à priver des muscles récemment préparés de tout l'acide carbonique qui s'y trouve. A cet effet ces muscles ont été mis dans le vide de la machine pneumatique et puis dans le gaz hydrogène pendant deux à trois heures. Je les ai ensuite placés au fond d'une cloche, recouverts de mercure, et de nouveau j'ai fait le vide, et après, sans plus les exposer à l'air, je les ai passés sous la cloche dans la cuve à mercure et puis je les ai mis en contact avec du gaz hydrogène pur. Malgré tout cela, ces muscles ont dégagé de l'acide carbonique ; j'ai vu distinctement, et j'ai pu mesurer les différences obtenues en faisant contracter pendant quelques minutes ces muscles ; l'acide carbonique exhalé a été plus abondant que pour des muscles en repos. Il est à peine nécessaire d'ajouter que l'exhalation de l'acide car-

bonique obtenu est moindre que celle qu'on a avec les muscles qui n'ont pas subi cette préparation. Ce résultat me paraît démontrer que l'oxygène qui, dans la respiration musculaire, se change immédiatement en acide carbonique, n'est pas l'oxygène de l'air; puisqu'après le vide et l'immersion dans le gaz hydrogène, l'exhalation de l'acide carbonique persiste, surtout dans la contraction, il faut admettre que l'oxygène se trouve dans les muscles à l'état de combinaison chimique.

6°. Les résultats des expériences que je viens de rapporter, expliquent les faits qui existent depuis longtemps dans la science, faits découverts par M. Humboldt, le premier, et que M. Liebig fils a étudiés dernièrement avec soin dans ses recherches sur la relation qui existe entre l'irritabilité musculaire et la nature du milieu qui environne les muscles. Je ne m'arrête pas sur les cas bien connus des muscles tenus dans l'oxygène, dans l'hydrogène, dans l'acide carbonique, ou des muscles pris sur des grenouilles tuées avec l'acide hydrosulfurique ou avec l'acide sulfureux. Je signalerai seulement un fait nouveau de ce genre, qui dérive directement de mes expériences. Si l'on compare la durée de l'irritabilité musculaire dans des muscles semblables, mais qui sont tenus, les uns dans un flacon sans potasse, les autres dans un flacon semblable, mais contenant de la potasse, qui absorbe l'acide carbonique; si de plus on fait contracter avec le même courant les muscles des deux flacons, on voit une différence bien marquée: après dix à quinze minutes les contractions cessent ou sont très-faibles dans le flacon où il n'y a pas de potasse, tandis qu'elles persistent pendant un temps double, et même davantage, dans le flacon contenant de la potasse. L'absorption de l'acide carbonique empêche ce qu'on pourrait appeler l'asphyxie des muscles. On peut vérifier facilement une différence semblable entre des grenouilles préparées qu'on fait contracter dans deux flacons qui diffèrent notablement de grandeur : les contractions et

la respiration musculaires sont plus intenses et plus persistantes dans le flacon le plus large.

Il appartiendra à la chimie de nous apprendre par l'analyse des muscles des animaux, soit après le repos, soit à la suite d'un long exercice, quelle est la substance qui s'oxyde pendant la contraction, et quels sont les produits qui en dérivent.

DEUXIÈME PARTIE.

Après avoir constaté et mesuré les effets chimiques produits dans l'air par la contraction musculaire, j'ai dû étudier le développement correspondant de chaleur, d'électricité et de travail musculaire; il était naturel de saisir cette occasion pour essayer, conformément à certaines théories modernes sur la nature de la chaleur, un rapprochement entre la machine animale et la machine à vapeur ou les moteurs électromagnétiques.

M. Becquerel, par une application ingénieuse des propriétés d'un couple thermo-électrique à l'étude de la distribution de la température dans le corps des animaux, a démontré le premier que la température des muscles chez l'homme est considérablement plus élevée que celle du tissu cellulaire qui leur sert d'enveloppe, et que pendant la contraction cette température augmente constamment et peut s'élever d'*un* degré au-dessus de ce qu'elle est dans ce même muscle à l'état de relâchement. Ces expériences ayant été faites sur les muscles de l'homme ou des animaux supérieurs vivants, on a cru généralement que l'élévation de température durant la contraction était due à l'activité plus grande de la circulation qui s'établissait à travers le muscle en contraction. A l'appui de cette explication, M. Becquerel avait constaté qu'il suffit de comprimer une grosse artère pour abaisser immédiatement la température des muscles qu'elle alimente. Parmi tant de belles

expériences que nous devons à M. Bernard, il y en a une que j'ai eu le plaisir de voir répéter avec beaucoup de netteté par l'auteur lui-même, et qui prouve l'échauffement considérable d'une des oreilles d'un lapin ou d'un chien auquel on a coupé, dans la région moyenne du cou, le filet nerveux qui réunit le ganglion-cervical inférieur et le ganglion-cervical supérieur. Ce fait, très-important par sa liaison avec les propriétés si singulières et caractéristiques du système nerveux ganglionnaire du grand sympathique, est aussi en rapport avec une circulation sanguine plus active qui s'établit manifestement dans l'oreille la plus chaude.

Ces considérations m'ont engagé à rechercher si la contraction des muscles des grenouilles préparées et dans lesquelles la circulation du sang n'existe plus, était accompagnée d'un dégagement de chaleur. Je n'ai éprouvé aucune difficulté à résoudre cette question. A cet effet, un thermomètre de Fastré, dont le réservoir cylindrique était très-petit et avec lequel je pouvais lire très-distinctement à l'aide d'une lunette une variation de $\frac{1}{20}$ de degré, était fixé par un bouchon de liége au milieu de cinq grenouilles que je pouvais faire contracter par un courant électrique, le tout étant contenu dans un flacon. J'avais eu soin d'employer un gros fil de cuivre pour former les tiges qui traversent les bassins des grenouilles et qui servent à transmettre le courant. De cette manière je n'avais à craindre aucun effet d'échauffement par le passage du courant. Un thermomètre semblable était placé dans un autre flacon à côté de celui des grenouilles. J'attendis à peu près une demi-heure pour que la température des grenouilles préparées devînt stationnaire. La température de l'air étant + 12°,60, le thermomètre placé au milieu des grenouilles préparées marquait + 13°,10. Je faisais passer le courant avec l'appareil d'interruption des deux piles de Daniell, et après cinq à six minutes de contractions violentes, le thermomètre qui était entre les grenouilles a marqué + 13°,50. A

ce point il s'est arrêté malgré la continuation des contractions, pendant huit à dix minutes. Dans une autre expérience, la température de l'air étant + 12°,80, au milieu des grenouilles elle était + 13°,50 : après la contraction elle est montée à + 13°,95. Après une heure, cette température étant revenue à + 13°,40, j'ai encore fait passer le courant qui n'a plus excité que des contractions très-faibles : la température n'est montée qu'à + 13°,60. Enfin, dans une troisième expérience, la température de l'air étant + 12°,70, au milieu des grenouilles elle était + 13°,55. Après cinq minutes de contraction, la température est montée à + 14 degrés. J'ai fait passer le courant quatorze heures après cette première expérience, sans obtenir ni contractions, ni aucune élévation de température. Ainsi donc la température des muscles dans lesquels la circulation sanguine n'existe plus, s'élève lorsque les muscles se contractent. Il n'est peut-être pas sans quelque intérêt de noter ici que j'ai répété ces expériences sur des grenouilles également préparées, mais qui étaient fortement liées par un ruban passé autour des membres de manière à empêcher leurs mouvements. En faisant passer le courant, on n'a vu que des palpitations dans la fibre musculaire, et l'élévation de température a été un peu moindre que celle obtenue avec les muscles libres; la différence a été de 0°,05 dans un cas, et de 0°,20 dans un autre. Je me suis assuré que l'exhalation de l'acide carbonique était moindre pour les muscles liés; on pourrait croire que l'acide carbonique, étant resté en plus grande quantité dans les muscles liés, a produit ce que j'ai appelé *l'asphyxie musculaire*.

Après avoir montré qu'il y a de la chaleur développée dans la contraction musculaire, je passerai à examiner le développement d'électricité dans les muscles. Tout le monde admet aujourd'hui l'existence et les lois principales du courant musculaire, et il suffit d'avoir vu une fois, ou même

d'avoir lu le récit des expériences, d'ailleurs très-faciles à répéter, sur ce courant, et dans lesquelles le filet nerveux de la grenouille galvanoscopique est substitué au galvanomètre, pour être certain que la cause de l'électricité musculaire est inhérente à la fibre musculaire à l'état de vie. Maintenant que nous connaissons l'existence des phénomènes chimiques de la respiration musculaire, on trouvera encore mieux fondée qu'elle ne l'était l'idée que j'ai toujours émise sur la cause du développement d'électricité dans les muscles. La même explication se présente naturellement pour le phénomène que j'ai appelé dans le temps la *contraction induite*, du moment qu'on connaît que l'activité de la respiration musculaire augmente dans l'acte de la contraction.

On sait que le phénomène dit de la *contraction induite*, que j'ai découvert en 1842, consiste dans l'excitation d'un nerf vivant placé au contact d'un muscle en contraction. Ce fait, sur lequel j'ai tenté un grand nombre d'expériences, et dont la cause est restée obscure pour moi jusqu'à ces derniers temps, a été aussi le sujet d'un grand nombre de recherches délicates de la part de M. du Bois-Reymond, qui est parvenu, à l'aide d'un galvanomètre très-sensible, à trouver constamment ce qu'il a appelé *une variation négative* du courant musculaire pendant la contraction. Ce savant, en admettant qu'une partie du courant musculaire circule constamment dans un filet nerveux posé sur la surface d'un muscle, a expliqué la contraction induite par la diminution brusque du courant musculaire qui aurait lieu au moment de la contraction. Telle est du moins l'idée que je me suis formée de l'explication de la contraction induite donnée par M. du Bois-Reymond, et qui me paraît clairement exprimée dans ses dernières publications. Il faut pourtant remarquer que la diminution rapide de la déviation de l'aiguille du galvanomètre au moment de la contrac-

tion, ou la *variation négative* du courant musculaire, ne décide pas si le phénomène est dû à une diminution du pouvoir électromoteur du muscle ou à un courant développé dans le sens contraire (1).

Dans la neuvième série de mes recherches d'électrophysiologie, publiée dans les *Philosophical Transactions* (1850), j'ai repris l'étude de la contraction induite à l'aide de la grenouille galvanoscopique, qui est l'appareil le plus convenable lorsqu'il s'agit de découvrir l'existence et la direction des décharges ou des courants électriques instantanés. J'ai répété et varié de nouveau ces expériences, et je pense que les deux seules expériences que je vais rapporter, nous aideront à concevoir clairement la cause de la contraction induite.

Première expérience. — Qu'on étende sur un très-petit morceau de muscle pris sur une grenouille ou sur un animal quelconque vivant le nerf d'une grenouille galvanoscopique, et qu'on irrite ce morceau de muscle en le blessant avec des ciseaux très-pointus ou avec une aiguille, on ne tardera pas à voir la grenouille galvanoscopique en contraction. Ce phénomène est identique à celui qui se vérifie si facilement sur l'organe électrique de la torpille, en opérant sur des morceaux de cet organe qui ne sont pas plus gros que la tête d'une épingle.

Deuxième exemple. — Je prépare une cuisse de grenouille récemment tuée, à laquelle je laisse les nerfs lombaires; j'applique au contact des deux extrémités de cette cuisse des bandes de papier ou des mèches de coton bien imbibées d'une solution d'acide acétique, le tout étant posé

(1) Cette même idée est exprimée par M. du Bois-Reymond, dans une note, page 28, de sa Lettre à M. Bence Jones, Londres 1853. Voici le passage même : « I have not been able to make out whether during contraction there is only a decrease in the intensity of the current, or whether the direction of the current is reversed. »

sur un plan isolant. Enfin je réunis les extrémités externes des deux mèches de coton par le filet nerveux d'une grenouille galvanoscopique : il est important de noter qu'en faisant cela et en ayant soin de tenir isolée la patte de la grenouille galvanoscopique, celle-ci se contracte quelquefois, mais non constamment ; ce qui prouve, d'accord avec ce qu'on sait sur le courant des muscles entiers de la grenouille, qu'il n'est pas nécessaire dans cette disposition d'avoir ce courant en circulation dans le filet nerveux. Alors je fais contracter la cuisse en touchant ses nerfs lombaires avec un petit couple voltaïque : au même moment la grenouille galvanoscopique entre en contraction, et il n'y a qu'à détacher l'une des mèches de la cuisse pour faire cesser ce phénomène. On peut reproduire ces alternatives autant de fois qu'on veut, et s'assurer ainsi que l'effet développé au moment de la contraction exige l'existence d'un circuit fermé et ne peut s'expliquer que par un phénomène électrique né dans le muscle en contraction. Que l'on diminue peu à peu la longueur des mèches jusqu'à ce qu'on arrive à avoir le filet nerveux étendu sur la surface même du muscle en contraction, et les résultats resteront les mêmes; on est ainsi naturellement conduit à attribuer à la même cause la contraction induite et les phénomènes précédemment décrits.

Nous ferons encore un autre pas important en répétant ces mêmes expériences avec des grenouilles galvanoscopiques prises lorsque l'excitabilité de leurs nerfs est un peu affaiblie. On conçoit que, quand on n'a pas l'habitude des expériences d'électrophysiologie, on puisse douter de l'exactitude des indications que la grenouille galvanoscopique donne de la direction d'un courant ou d'une décharge électrique; mais, avec un peu d'habitude et de patience, on apprend à avoir confiance dans cet appareil et à s'en servir. Il est utile d'avoir un aide qui prépare plusieurs

grenouilles galvanoscopiques à la fois; cette préparation consiste à prendre une grenouille coupée à la manière de Galvani, à lui enlever les cuisses, en lui conservant seulement les nerfs, ce qui fait qu'on n'a plus que deux jambes de grenouille réunies avec deux longs filets nerveux attachés à un morceau de moelle épinière. Avant d'employer la grenouille galvanoscopique, on soumet la grenouille préparée, comme je l'ai dit, au passage d'un courant, ou mieux à la décharge d'une très-petite bouteille de Leyde, que l'on fait passer d'un nerf à l'autre. On ne tarde pas à voir la contraction dans une seule jambe, qui est celle dont le filet nerveux est parcouru par le *courant direct* ou suivant la ramification des nerfs, et c'est ce filet qu'on emploie dans les expériences de la contraction induite.

J'ai répété un grand nombre de fois les deux expériences précédemment décrites avec des grenouilles galvanoscopiques qui n'étaient plus sensibles qu'à la décharge *directe* ou au premier passage du courant *direct*. Ces expériences m'ont conduit à cette conclusion : « qu'un muscle, » au moment de sa contraction, est parcouru par une dé» charge électrique, et que tout circuit extérieur, soit » appliqué sur les extrémités de ce muscle ou étendu le » long de sa surface, est, du moins dans le cas de la gre» nouille, parcouru par une décharge électrique qui a tou» jours la même direction, des extrémités inférieures aux » extrémités supérieures de l'animal. »

Je n'ai rien épargné pour rendre plus sûr le sens de cette conclusion, et, à cet effet, je me suis appuyé sur des expériences analogues que j'ai tentées sur l'organe de la torpille, pouvant déterminer, dans tous les cas, la direction de la décharge avec le galvanomètre. Je prends pour cela une torpille vivante, que je suspends verticalement par la queue, et je lui coupe une partie d'un de ses organes électriques parallèlement à la longueur des prismes. J'ai d'avance découvert le cerveau de cette torpille, afin de pou-

voir irriter facilement le quatrième lobe et obtenir ainsi la décharge électrique. Je fais adhérer à la surface coupée de l'organe des filets nerveux de plusieurs grenouilles galvanoscopiques posées sur des supports isolants à proximité de l'organe. Ces filets nerveux sont étendus parallèlement à l'axe des prismes, et il y en a dont le bout libre est tourné vers le dos et la patte vers le ventre, et d'autres *vice versâ*. Avant de mettre les filets nerveux en expérience, on s'assure qu'ils ne sont plus excités que par la décharge directe. On verra alors, au moment de la décharge de la torpille, entrer en contraction seulement les grenouilles dont la patte est tournée vers la face ventrale de la torpille. Rappelons ici que j'ai prouvé, il y a longtemps, qu'en appliquant les extrémités du galvanomètre sur différents points de la section interne de l'organe d'une torpille, on trouve qu'au moment de la décharge le courant entre toujours dans le galvanomètre par l'extrémité la plus rapprochée de la face dorsale, et sort par celle qui est plus rapprochée de la face ventrale, que ce courant diminue à mesure que les extrémités du galvanomètre se rapprochent, et que, transversalement aux prismes, le courant est nul ou très-faible. D'accord avec cette indication du galvanomètre, la grenouille galvanoscopique nous dit que son filet nerveux, posé sur un prisme de l'organe, est traversé par un courant électrique dans la même direction que le circuit du galvanomètre dont les extrémités seules sont au contact de l'organe. On obtient ces mêmes résultats en plaçant, comme nous l'avons fait pour le muscle, des mèches de coton imbibées d'eau au contact de la section interne de l'organe d'une torpille, et en fermant le circuit avec les filets nerveux des grenouilles galvanoscopiques. Enfin, les résultats sont les mêmes en employant un petit morceau d'organe électrique détaché de la torpille. Ainsi donc, de quelque manière qu'un circuit extérieur soit placé au contact de la section interne de l'organe de la torpille, le courant qui

parcourt ce circuit, au moment de la décharge, a toujours la même direction de la face dorsale à la face ventrale.

Évidemment les résultats obtenus dans les expériences rapportées sur la décharge, de la torpille appuient la conclusion que nous avons tirée des expériences précédemment décrites sur la décharge électrique du muscle en contraction. Je ne manquerai pas de faire remarquer que la direction du courant musculaire de la grenouille entière, déterminée premièrement par l'expérience fondamentale de Nobili, est contraire à celle de la décharge qui survient au moment où le muscle entre en contraction, ce qui rend compte de la *variation négative* de ce courant découverte par M. du Bois-Reymond dans la contraction. Quelle que puisse être l'explication qu'on parviendra à donner plus tard de cette particularité, qui peut-être ne se vérifie pas pour les muscles de tous les animaux et qui pourrait dépendre d'une variation dans les conditions physiques du circuit musculaire au moment de la contraction, toujours est-il que les expériences qui font partie de ces recherches sur les phénomènes physicochimiques de la contraction musculaire conduisent aux conclusions suivantes :

1°. Lorsque, au moment de la contraction, la respiration musculaire devient plus active, il y a aussi dégagement de chaleur et d'électricité dans les muscles;

2°. En se fondant sur l'analogie qui existe entre la décharge de la torpille et la contraction musculaire, on peut regarder chaque élément de la fibre musculaire comme prenant au moment de la contraction un état électrique polaire, qui donne lieu à une décharge dont les lois sont les mêmes que celle de la décharge des poissons électriques.

Pour compléter l'exposé de ces recherches, je présenterai quelques vues théoriques, qui me paraissent suffisamment fondées, sur le mécanisme de la contraction musculaire.

TROISIÈME PARTIE.

Nous avons prouvé que dans un poids donné d'un muscle en contraction il y a une certaine quantité d'oxygène qui se combine au carbone pour former de l'acide carbonique, laquelle est plus grande que celle qui aurait éprouvé la même transformation dans le même muscle à l'état de repos. Il est naturel maintenant de chercher à comparer cet excès d'action chimique à la quantité de travail musculaire correspondant. Ce rapprochement est indépendant des hypothèses par lesquelles des savants géomètres ont cherché dans ces derniers temps à se représenter la nature de la chaleur. En nous fondant sur les expériences électromagnétiques de M. Joule, que M. Foucault a vérifiées récemment d'une manière brillante; sur celles de MM. Joule et de la Rive, rigoureusement vérifiées par M. Favre, sur la chaleur de la pile, et principalement sur les travaux de M. Regnault sur la chaleur de vaporisation de l'eau dans les machines à vapeur, nous admettrons, comme suffisamment prouvé, qu'une quantité de chaleur capable d'élever la température d'un kilogramme d'eau de 1 degré centigrade, peut se transformer, en cessant d'être sensible au thermomètre, en une quantité de travail mécanique égale à 423,542 kilogrammètres (1). En partant de cette donnée, nous comparerons le travail effectif du muscle à ce que j'appellerai le *travail théorique*, correspondant à l'excès de la respiration musculaire qui se vérifie dans l'acte de la contraction.

La partie la plus difficile de cette recherche consistait à déterminer la quantité de travail mécanique développée dans une contraction de la grenouille. J'avais fait dans le temps un grand nombre d'expériences sur ce sujet avec un

(1) Ce nombre n'est pas très-éloigné des nombres admis par M. Seguin, qui a été un des premiers à s'occuper, en suivant la voie ouverte par son oncle, le célèbre Montgolfier, de la théorie dynamique de la chaleur. (*Cosmos*, tome VI, page 679.)

appareil construit par M. Breguet, et que M. Arago eut la bonté de présenter à l'Académie dans la séance du 16 septembre 1844. Avec cet appareil on peut mesurer la hauteur à laquelle est soulevé dans une contraction un petit poids attaché aux jambes d'une grenouille préparée à la manière ordinaire; mais ce résultat, qui suffit pour des recherches comparatives, ne peut servir à nous donner la mesure absolue du travail mécanique d'une contraction à cause des efforts musculaires opposés qui ont lieu dans le même temps, lorsqu'on fait contracter une grenouille entière. En effet, il n'y a qu'à couper les tendons des muscles antérieurs des cuisses d'une grenouille disposée dans mon appareil pour voir le poids soulevé à une hauteur beaucoup plus grande que celle à laquelle il arrivait avant cette opération. Il fallait donc se placer dans des circonstances plus simples, et mesurer le travail mécanique d'une contraction sur un seul muscle, tel que le gastrocnémien de la grenouille. M. Helmholtz, qui a fait une série d'expériences ingénieuses sur la vitesse de la propagation de l'action nerveuse, a eu l'occasion de faire contracter un gastrocnémien de grenouille, et on pourrait tirer de ses nombres, qui inspirent confiance, les données nécessaires pour déterminer le travail mécanique d'une contraction de ce muscle. Malheureusement pour le but de ma recherche, M. Helmholtz a fait l'expérience avec un poids de 180 grammes attaché au gastrocnémien, et qui était soulevé par la contraction; or il est très-facile de prouver, et c'est, je crois, M. Schwann qui l'a fait le premier, que le travail mécanique d'une contraction augmente, dans certaines limites, avec le poids attaché au muscle et qui est ainsi soulevé, ce qui nécessairement fatigue et détruit beaucoup plus rapidement la force du muscle. Je crois inutile de rapporter ici les expériences par lesquelles j'ai vérifié cette proposition, qui d'ailleurs est admise dans tous les ouvrages de physiologie. Je me borne à rapporter les seuls nombres que nous devons

connaître pour déterminer la valeur d'une contraction. Remarquons d'abord qu'on n'obtient pas des résultats constants et qui méritent confiance si le gastrocnémien qu'on fait contracter ne porte aucun poids, ou s'il en porte un trop petit. Voici des nombres que j'ai vérifiés plusieurs fois, à la condition d'employer des grenouilles semblables pour la vigueur et pour le poids, et qui ont été prises à la même époque; les grenouilles sur lesquelles j'ai opéré étaient autant que possible semblables à celles sur lesquelles je faisais les expériences sur la respiration musculaire. Avec un poids de 100 grammes attaché à un gastrocnémien, qui pèse à peu près $0^{gr},320$ et qu'on fait contracter, le poids est soulevé à une hauteur de $0^{mm},84$; avec un poids de 70 grammes, cette hauteur est de $1^{mm},130$; avec 40 grammes, de $1^{mm},270$; et avec 10 grammes, la hauteur est de $1^{mm},412$.

M. Helmholtz, qui employait un poids de 180 grammes, a obtenu une élévation qui a varié, dans une série d'expériences successives, de $0^{mm},88$ à $0^{mm},65$.

J'adopterai donc, pour déterminer le travail mécanique d'une contraction d'un gastrocnémien qui soulève un poids de 10 grammes, et son propre poids qui est $0^{gr},320$, la hauteur de $1^{mm},412$, ce qui donne pour le travail mécanique d'une contraction 0,00001457 kilogrammètres. Comme dans les expériences de la respiration musculaire la contraction avait lieu sans soulever aucun poids, on peut présumer que le nombre précédent exprime une valeur un peu plus grande que celle de la contraction d'un gastrocnémien libre. Il faut maintenant déterminer le nombre de contractions qu'un gastrocnémien peut donner en dix minutes. Nous ne serons pas trop loin de la vérité en admettant qu'un gastrocnémien, qui porte un poids de 10 grammes, peut se contracter trois fois dans une seconde pendant dix minutes, ou 1800 fois dans ce temps. En employant, comme je l'ai fait pour exciter les contractions, un petit appareil électromagnétique avec son interrupteur, les contractions sont très-rappro-

chées dans les premiers moments, et peu à peu elles deviennent plus longues, ce qui fait, je le répète, qu'on peut admettre trois contractions entières en une seconde pour dix minutes. La quantité totale du travail musculaire de dix grastrocnémiens pendant dix minutes, est donc égale à 0,2620 kilogrammètres.

Pour déterminer la respiration de ces dix muscles dans le même temps et par suite le travail théorique, la marche était plus simple. En prenant le nombre 423,542 kilogrammètres, comme nous l'avons déjà fait, pour l'équivalent mécanique de la chaleur, et 3030 calories comme développées par 1 kilogramme d'oxygène qui s'unit au carbone pour former de l'acide carbonique, qui est le nombre trouvé par MM. Favre et Silbermann, il en résulte que $0^{gr},001802$, qui est l'excès de l'oxygène consommé par cinq grenouilles en contraction pendant dix minutes et transformé en acide carbonique, représente une quantité de travail mécanique égale à 2,3125 kilogrammètres. Il n'y a plus qu'à connaître le rapport des poids des muscles gastrocnémiens au poids de cinq grenouilles préparées de la manière décrite, et à soustraire de ce dernier poids des os, pour trouver, d'après les données précédentes, le travail mécanique correspondant à l'excès de la respiration de dix grastrocnémiens en contraction. Ce rapport, qui a été déterminé sur un grand nombre de grenouilles, est 1 : 7, 76, ce qui donne pour les dix gastrocnémiens une quantité de travail théorique égale à 0,2980 kilogrammètres au lieu de 0,2620 qui est le travail musculaire effectif trouvé par l'expérience.

Je n'appuierai pas beaucoup sur l'accord suffisant de ces deux nombres qui représentent le travail effectif et le travail théorique de la contraction, car je reconnais qu'il y a des imperfections dans la détermination du travail mécanique, et que je n'ai pas tenu compte de la quantité de chaleur développée dans la contraction. Il y aurait à présenter à ce sujet des considérations analogues à celles qu'on a

fait valoir avec raison sur la cause de la chaleur animale, en se fondant principalement sur l'ignorance où nous sommes encore de toutes les transformations chimiques qui ont lieu dans l'acte de la nutrition. Néanmoins, je pense qu'on doit désormais admettre, comme prouvé par l'expérience, que l'action chimique de la respiration musculaire pendant la contraction est la cause de la force qui se développe dans les muscles; que dans les machines animales comme dans celles mises en mouvement par la chaleur et par l'électricité, la production de la force est sujette aux mêmes lois, et que dans les machines animales le travail théorique s'approche davantage du travail effectif que dans les autres machines (1).

Enfin, j'exposerai en très-peu de mots quelques vues hypothétiques sur le mécanisme entier du phénomène de la contraction.

Quelle que puisse être la nature encore tout à fait inconnue de l'irritation nerveuse, l'expérience nous a prouvé que la cause de cette irritation, mécaniquement évaluée, peut être considérablement moindre que l'effort musculaire qui en résulte. Il est donc permis de considérer l'irritation d'un nerf donnant lieu à la contraction musculaire, comme comparable à l'action de l'étincelle électrique qui allume une masse de poudre à canon ou de mélange explosif, c'est-à-dire que l'irritation transmise par le nerf aux muscles y détermine le jeu de certaines actions chimiques qui, à leur tour, développent de la chaleur, de l'électricité et de la *force vive* (2).

---

(1) Dans une Lettre à M. de la Rive insérée dans les *Archives des Sciences naturelles et physiques de Genève,* tome XXVI, page 55, j'ai saisi volontiers l'occasion de rectifier l'interprétation imparfaite que j'avais donnée, dans le temps, de quelques expériences relatives aux recherches de M. Joule.

(2) Il serait peut-être intéressant de s'assurer si l'activité de l'organe électrique de la torpille qui ne donne lieu qu'à une décharge électrique, sans chaleur et sans travail mécanique, est accompagnée ou non d'un phénomène analogue à la respiration musculaire. L'expérience est difficile, mais importante.

Mais sous quelle forme cette action chimique donne-t-elle lieu à la contraction musculaire ? Nous n'avons aucune expérience directe qui puisse nous fournir une réponse à cette question ; cependant d'après plusieurs analogies, sur lesquelles je ne dois pas insister dans cet extrait et qui trouvent quelque appui dans les résultats rapportés, il nous paraît probable que l'action chimique de la respiration musculaire doit se transformer préalablement en électricité pour développer la contraction. Il y a une expérience qui est instructive pour un cours de physique, et qui donne une image du mécanisme de la contraction par l'intermède de l'électricité. Elle consiste à prendre un chapelet, formé de petits cylindres de fer doux réunis entre eux par un morceau de spirale de laiton soudé aux bases de ces cylindres. Le chapelet est suspendu dans l'intérieur d'une spirale électrodynamique; l'extrémité supérieure de ce chapelet est serrée dans une pince, et l'extrémité inférieure est réunie par un crochet à un fil de soie fixé à une poulie, tout à fait comme le cheveu dans l'hygromètre de Saussure. En fermant et en ouvrant le circuit d'une pile de dix à douze éléments de Grove, dont le courant passe par la spirale électrodynamique, le chapelet s'allonge et se raccourcit successivement. Il n'est pas sans quelque intérêt de noter que, si avant de fermer le circuit on allonge un peu le chapelet, et par conséquent les petites spirales, on obtient un raccourcissement beaucoup plus fort lorsque ensuite on vient fermer le circuit, comme si les forces élastiques qui ne se sont pas tout de suite développées pour ramener les cylindres à leur place, avaient agi ensuite d'accord avec les attractions magnétiques développées par le courant.

DE L'IODURE DE PLOMB PHOTOGRAPHIQUÉ;

PAR M. ROUSSIEU,
Pharmacien aide-major à l'hôpital militaire de Teniet-el-Had.

Aucun traité spécial de chimie ne parle de l'action de la lumière sur l'iodure de plomb. Tous les chimistes même, qui ont eu tant de fois l'occasion de former et de recueillir ce corps, seront sans doute fort étonnés d'apprendre qu'il est influencé par la lumière d'une façon aussi nette et aussi prompte que les sels d'argent.

Nous croyons rendre service à la science en publiant le résultat de nos recherches à cet égard. D'un autre côté, la photographie nous saura sans doute quelque gré de lui indiquer une voie nouvelle qui sera peut-être féconde en résultats. A ce double titre nous croyons cette communication intéressante. Il y a fort peu de temps que nous avons découvert cette curieuse réaction; le temps et les moyens matériels (je suis depuis seize mois détaché à un avant-poste éloigné de 200 kilomètres d'Alger) m'ont manqué pour rendre cette communication plus complète.

Si l'on précipite un sel neutre de plomb, tel que l'acétate ou le nitrate, par un iodure soluble, il se forme un précipité jaune bien connu, l'iodure de plomb. Ce précipité est d'un jaune pur, sans mélange de rouge ou d'orangé, lorsque les liqueurs sont bien pures et bien neutres. La plus légère trace d'alcalinité, soit dans le sel de plomb, soit dans l'iodure de potassium, affaiblit d'autant la nuance jaune en mettant à nu une quantité correspondante soit d'hydrate, soit de carbonate de plomb, intimement mêlée au précipité d'iodure de plomb. La solution plombique est-elle trop acidulée, une certaine quantité d'iode est mise à nu, et communique au précipité une nuance plus ou moins orangée.

Supposons le précipité bien pur, et observons ce qui lui

arrive à la lumière. Si le précipité est humide, nageant encore au sein du liquide ou rassemblé au fond du verre à expérience, et qu'on l'expose à la lumière, il ne change pas de teinte, et rien ne se passe en apparence. Si le précipité sec est mis dans les mêmes circonstances, il se comporte encore de la même manière, et rien ne semble déceler une action quelconque des rayons lumineux. Mais que l'on fasse intervenir l'amidon, c'est-à-dire un corps sensible à la plus légère trace d'iode, et l'on ne conservera plus aucun doute sur l'action efficace de la lumière. Vient-on en effet à déposer quelques gouttes d'eau amidonnée sur de l'iodure de plomb insolé pendant quelque temps, la masse prend une légère teinte verdâtre bien caractérisée. Cette teinte verte est, ainsi qu'on le sait, la combinaison de deux couleurs, la couleur jaune et la couleur bleue. Dans le cas présent, la couleur jaune est fournie par l'iodure de plomb non décomposé, la couleur bleue est formée par l'iodure d'amidon. La preuve de cette combinaison de couleurs est facile à donner. Qu'on délaye cet iodure verdâtre avec une solution neutre capable de transformer à froid l'iodure de plomb en un corps blanc, avec un sulfate soluble, le sulfate de magnésie par exemple. Au bout de quelques minutes d'agitation, tout le précipité se sera transformé en un corps de couleur violacée. Au lieu d'un sulfate soluble, qui a l'inconvénient de laisser subsister le sel de plomb sous forme solide, prenons le bicarbonate de potasse; il transformera l'iodure de plomb jaune en carbonate de plomb, lequel, décomposé ensuite avec quelques gouttes d'acide acétique, laissera pour unique résidu l'iodure d'amidon, avec sa belle couleur violette. Ce corps violet est bien l'iodure d'amidon; car si on le chauffe dans la liqueur même, à une température voisine de 70 degrés, il se décolore, pour reprendre sa coloration par le refroidissement du liquide. Il est décomposé par les sulfites, les hyposulfites, le chlore, les alcalis; dans ce dernier cas, les acides ou l'eau chlorée

employée avec ménagement, le régénèrent facilement avec sa couleur bleue-violette. La réaction est au fond la même que celle qui se passe sur une plaque de doublé d'argent : dégagement d'iode et formation d'un sous-sel sous l'influence de la lumière.

Nous avons dissous de l'acétate de plomb dans de l'eau fortement amidonnée. Une certaine quantité de ce liquide fut précipitée par l'iodure de potassium, dans une chambre éclairée par la lumière d'une bougie, et le précipité, conservé au sein du liquide dans une obscurité complète, n'avait pas changé de teinte au bout de deux jours malgré une fréquente agitation. Le verre à expérience fut alors brusquement exposé aux rayons solaires. L'action fut littéralement sidérale : en moins d'une seconde, toutes les surfaces frappées par la lumière prirent une teinte verte, qui ne fit qu'augmenter en intensité par une plus longue exposition. La réaction continuait sans cesse sous l'influence solaire, et l'amidon, s'emparant à chaque instant de l'iode mis à nu par la lumière, sollicitait une décomposition de plus en plus avancée. Dans ce cas, comme dans les précédents, la décomposition de l'iodure de plomb est véritablement spontanée dès l'origine : l'amidon ne remplit que le rôle de témoin et d'agent continuateur. L'air intervient-il dans la réaction? Deux expériences faites, l'une dans l'hydrogène, l'autre dans l'acide carbonique, ne nous permettent pas d'admettre cette supposition. Dans ces deux cas, en effet, la coloration sous l'influence de la lumière fut aussi nette et aussi prompte qu'au contact de l'air.

Le soleil d'Afrique n'est vraiment pour rien, comme on pourrait le croire, dans la rapidité de la réaction. Mes expériences ont été faites au mois de février et de mars 1856, dans un pays que l'Afrique devrait raisonnablement désavouer, tellement il est froid et brumeux. Par le plus affreux temps et le plus épais brouillard elles réussissent aussi bien, à quelques secondes près. Il nous a semblé que

la température avait une légère influence dans la rapidité de la réaction ; mais en réalité les estimations portent sur des temps si courts, que la différence est inappréciable. La netteté et l'instantanéité de cette réaction nous avaient tellement frappé, que nous disposâmes à la hâte quelques expériences pour rendre les résultats plus saisissants.

Après avoir préparé une certaine quantité d'iodure de plomb bien pur, nous l'avons mélangé encore humide avec une gelée épaisse d'amidon, et nous en avons barbouillé quelques feuilles de papier blanc. Cette opération était faite à la lumière d'une bougie. Après avoir étendu sur un carton une de ces feuilles, le côté jaune en dessus, nous avons déposé à la surface une dentelle noire, et nous avons porté le tout brusquement à la lumière. Au bout d'une minute d'exposition, nous avons regardé le résultat à la lumière d'une bougie. Nous avouons franchement notre stupéfaction : rien n'était plus admirable et plus fidèle que la reproduction de la dentelle. Non-seulement les détails apparents étaient rendus avec une précision miraculeuse, mais il apparaissait sur le papier des traits qu'on aurait eu peine à distinguer sur l'original. Nous avons reproduit de la sorte des feuilles d'arbres, des plumes d'autruche, peaux de lézards, etc., qui ne nous ont plus permis de douter de la valeur du procédé. Cette bouillie d'iodure de plomb déposée à la surface du papier avec un pinceau, était cependant un procédé bien grossier ; elle nuisait par son épaisseur et sa malléabilité à la précision des détails. D'un autre côté, l'image ne pouvait être vue qu'à la lumière et il restait à trouver un corps pour la fixer. Une solution de sulfate de magnésie remplissait bien cet objet, mais alors toute la bouillie se délayait dans le liquide, et le résultat était pitoyable. Nous passerons sous silence tous les tâtonnements intermédiaires par lesquels nous avons été obligé de passer avant de régulariser l'action. Nous dirons seule-

ment que nous sommes parvenu à découvrir que certains papiers, collés au savon de résine et à l'amidon, contenaient assez de ce dernier corps pour rendre sensible la réaction. L'amidon s'y trouve très-bien divisé et uniformément réparti : la réaction y gagne en netteté. Il ne s'agissait plus que d'introduire dans la pâte même du papier le corps actif, c'est-à-dire l'iodure de plomb à l'état de division extrême. Les procédés employés par la photographie s'offraient naturellement, et, après les avoir essayés, nous les avons définitivement adoptés.

Voici le procédé bien simple que nous employons aujourd'hui et qui donne d'excellents résultats.

Nous préparons les trois solutions suivantes :

1°.	Acétate de plomb neutre.....	300
	Eau distillée.....	900
	Acide acétique à 10 degrés....	5
2°.	Iodure de potassium.....	300
	Eau distillée.....	900
3°.	Chlorhydrate d'ammoniaque..	500
	Eau distillée, quantité suffisante pour avoir une dissolution saturée à la température ordinaire.	

Ces trois liquides doivent être parfaitement limpides et conservés dans des flacons bouchés à l'émeri. La solution d'iodure de potassium doit autant que possible être conservée dans l'obscurité. Si par hasard elle devenait légèrement ambrée, il faudrait y ajouter une goutte ou deux de solution de potasse caustique.

Le choix du papier est extrêmement important. Il faut rejeter absolument ceux qui sont collés à la gélatine, les papiers anglais par exemple : ils ne donneraient aucune image. Les papiers français sont au contraire presque tous encollés au moyen de l'amidon et d'un savon de résine : ils conviennent parfaitement. Il est inutile d'ajouter qu'il faut faire porter son choix sur ceux dont la texture est le plus

homogène et la pâte la plus blanche. Les feuilles sont coupées de la grandeur convenable et marquées d'une croix sur la partie où la trame est visible.

On entre alors dans une pièce éclairée seulement par la lumière d'une bougie, et l'on y dispose toutes les opérations suivantes : 1° la solution d'acétate plombique est versée dans une grande cuvette plate et doit y atteindre quelques millimètres de hauteur; 2° la solution d'iodure de potassium est versée dans une autre cuvette semblable et doit y atteindre une hauteur égale ; 3° la solution de chlorhydrate d'ammoniaque est également versée dans une cuvette où elle doit atteindre une hauteur de quelques centimètres. Une grande terrine remplie d'eau ordinaire, bien limpide, acidulée par quelques gouttes d'acide acétique, doit se trouver à proximité de l'opérateur, et compléter tout le matériel nécessaire.

On prend alors une feuille de papier que l'on dépose sur le bain d'acétate de plomb, le côté opposé à la trame en contact avec le liquide. L'essentiel dans cette opération est d'empêcher que le liquide n'envahisse le côté supérieur et qu'il ne s'interpose des bulles d'air entre le liquide et le papier, deux écueils que l'on évite avec la plus grande facilité. Après que la feuille s'est bien aplatie, c'est-à-dire après cinq minutes de repos, on la retire par un des angles, et on la laisse égoutter quelques instants par l'angle opposé. On la dépose alors sur un cahier de papier buvard bien propre, puis, appliquant par-dessus quelques feuilles du même papier, on tamponne le tout légèrement, en renouvelant les surfaces de contact, jusqu'à ce qu'il ne reste plus de dépôt de liquide par places. La feuille peut alors être déposée, avec les mêmes précautions que précédemment, sur la surface du bain d'iodure de potassium, le côté imprégné d'acétate en contact avec le liquide. Après trois ou quatre minutes, on la retire par un des angles, et l'on se débarrasse du liquide excédant comme ci-dessus. La feuille est prête

à servir. Pour la reproduction d'un objet quelconque on n'a plus qu'à recourir aux manipulations ordinaires employées dans le tirage d'une épreuve positive de photographie sur papier. On applique donc la feuille de papier préparée sur une surface noire bien propre et bien plane, le côté jaune en dessus : par-dessus est déposé l'objet à reproduire, et le tout, recouvert d'une glace épaisse et bien nette, est porté à la lumière.

Le temps nécessaire pour obtenir une bonne épreuve varie suivant l'objet à reproduire et l'intensité de la lumière. Au soleil, il suffit d'une exposition d'une à quatre secondes ; à l'ombre, le temps varie entre quelques secondes et une minute. Après le contact de la lumière, l'image est visible, mais ne doit être regardée qu'à la lumière d'une bougie : comme avec les sels d'argent, l'action de la lumière, continuant à agir sur la surface de l'iodure, attaquerait les réserves et perdrait toute l'épreuve. L'aspect de cette épreuve est vraiment curieux à examiner, et souvent admirable, sous le rapport des demi-teintes et de la reproduction des détails. Toutes les parties de l'objet à reproduire assez sombres pour éteindre la lumière ont laissé leur trace en jaune pur sur l'épreuve. Toutes les parties blanches et transparentes se reconnaissent au contraire sur le papier ioduré à leur couleur verte : les demi-teintes sont formées par la dégradation combinée de ces deux couleurs. Le papier préparé de la sorte conserve, comme on le voit, une certaine humidité très-favorable. S'il était employé sec, il faudrait un temps bien plus long, et la netteté de l'image ne serait pas aussi grande.

Il reste alors à fixer cette épreuve, c'est-à-dire à lui enlever son élément altérable, l'iodure de plomb. Il est bien clair que cette opération va changer la teinte de l'épreuve. Si l'iodure de plomb est enlevé, toutes les parties jaunes vont devenir blanches et les parties vertes plus ou moins bleues-violettes. Après bien des essais de différentes sub-

stances, je n'ai trouvé pour satisfaire aux diverses conditions, que le sulfate de magnésie, le bicarbonate de potasse et le chlorhydrate d'ammoniaque. Le sel marin produirait sans doute le même résultat que cette dernière substance. C'est à la dissolution saturée de sel ammoniac que je donne la préférence. Un lavage au bicarbonate de potasse, suivi d'un lavage à l'eau acidulée par l'acide acétique, donne peut-être un résultat plus prompt, mais moins bon, à notre avis, que celui obtenu au moyen du sel ammoniac. Le sulfate de magnésie réussit bien : il a l'inconvénient d'être plus lent et souvent de laisser des parties indécomposées même après deux ou trois heures d'immersion.

A ce propos nous ferons observer que le sulfate de soude, sel parfaitement neutre cependant, ne fournit qu'un mauvais résultat. Dans mes débuts, il m'est arrivé d'y plonger d'assez belles épreuves et de n'en retirer qu'une feuille de papier d'un blanc éclatant. Acidulé fortement par l'acide acétique, il produit le même résultat, c'est-à-dire la décomposition de l'iodure d'amidon. Je ne sache pas que ce fait ait été mentionné, et je me propose plus tard d'en chercher l'explication. Le meilleur agent restant donc le chlorhydrate d'ammoniaque, on plonge l'épreuve dans la dissolution de ce sel, et on l'y fait demeurer jusqu'à ce que, vue par transparence, elle ne présente plus aucun point jaune. Il suffit alors de la laisser tomber dans la terrine d'eau et de la laisser dégorger une demi-heure, pour qu'elle n'ait plus rien à craindre de l'action de la lumière. On la suspend alors par un de ses angles, et on la laisse sécher tranquillement.

J'avais craint d'abord que ces épreuves ne pussent se conserver longtemps : il n'en est rien. J'en possède que j'ai obtenues il y a deux mois et qui n'ont rien perdu de leur couleur. Je ne puis garantir une plus longue durée puisque je n'ai pas fait l'expérience ; tout me porte à croire cependant que ces épreuves se conserveront parfaitement,

pourvu qu'on les tienne à l'abri des émanations alcalines, du contact de l'acide sulfureux et de l'acide sulfhydrique, conditions qui, on l'avouera certainement, sont facilement réalisables. Un vernis léger de gomme arabique déposé à leur surface, à l'aide d'un pinceau, ne leur ferait rien perdre de leur couleur, et aurait de plus l'avantage de les préserver pour l'avenir.

Frappé de la beauté des épreuves avant qu'elles fussent fixées, nous avons tenté, tout en les rendant inaltérables, de conserver au sel de plomb sa couleur jaune. Nous avons fait divers essais avec le chromate neutre de potasse. Les résultats n'ont pas été tout à fait infructueux, mais sont encore bien loin d'être satisfaisants. Tantôt nous déposions le chromate de plomb dans l'intérieur du papier en le trempant successivement dans une dissolution de chromate de potasse et d'autant de plomb. Le papier lavé et bien sec subissait toutes les autres opérations décrites ci-dessus. Le chromate de plomb résistait à l'action décomposante du sel ammoniac, et laissait à l'épreuve sa couleur primitive, c'est-à-dire verte et jaune, deux nuances qui, on le sait, se marient admirablement. Dans un autre essai, au lieu d'employer le sel ammoniac comme liqueur destinée à fixer, nous employâmes le chromate de potasse qui, décomposant l'iodure de plomb, laissait toujours dans l'intérieur du papier un fond de couleur jaune. Il y a bien probablement quelque chose à tenter dans cette voie. Certains papiers jaunes que l'on trouve dans le commerce fourniraient sans doute un bon résultat. Le temps nous a fait défaut pour poursuivre ces essais.

Nous avons également fait quelques essais avec des dissolutions amidonnées. L'amidon était désorganisé par une ébullition prolongée avec la potasse caustique : la liqueur saturée avec l'acide acétique servait, après filtration, de véhicule de dissolution à l'iodure de potassium et à l'acétate de plomb. Les épreuves obtenues de cette façon gagnent

peut-être un peu en vigueur, et la durée de l'exposition est même un peu plus courte. Nous nous proposons de continuer ce dernier essai.

Ce procédé tel qu'il vient d'être décrit permet-il d'obtenir des épreuves à la chambre noire? Nous ne saurions le dire, car nous n'avons pas cet instrument à notre disposition, et nous le regrettons vivement; tout s'accorde cependant à le faire présumer. Nous pensons en tout cas que les négatifs obtenus de la sorte pourraient difficilement servir pour obtenir des images positives : les parties positives ne sont pas assez foncées pour arrêter complétement la lumière. En revanche, les négatifs obtenus au moyen des sels d'argent fourniront avec notre procédé des images positives qui, dans certaines circonstances, pourront avoir une valeur artistique.

Nous devons à l'obligeance de M. Guérin, sous-intendant de Milianah, deux négatifs obtenus par le procédé ordinaire : ils nous ont permis de préparer les épreuves qui accompagnent ce Mémoire. Nous envoyons en même temps quelques épreuves négatives de divers objets, plumes d'autruches, vaisseaux d'agave, plumes, foulards, etc.

Nous ne saurions trop engager les chimistes et les amateurs de photographie à répéter ces épreuves. Elles sont intéressantes à bien des points de vue et ne peuvent manquer de fournir d'excellents résultats en des mains plus habiles que les nôtres. Nous n'avons eu à notre disposition, pour les mener au point où elles sont parvenues, que quelques fioles, de mauvais papier et un nombre bien limité de réactifs. Nul doute que les ressources précieuses d'un laboratoire ne perfectionnent notre ébauche.

SUR LE BROMURE DE TITANIUM;

PAR M. H.-W. HOFMANN. (Lettre à M. *Dumas*.)

La comparaison des points d'ébullition des composés correspondants du chlore et du brome conduisit M. Kopp à l'observation intéressante, que leurs points d'ébullition s'élevaient en moyenne de 32 degrés centigrades pour chaque équivalent de brome, substitué à l'équivalent de chlore. Ainsi :

			Différ.
Chlorure d'éthyle.....	$C_4 H_5 Cl$	11° C	30
Bromure d'éthyle.....	$C_4 H_5 Br$	41° C	
Éthylène dichloré.....	$C_4 H_4 Cl_2$	67° C	$66 = 2 \times 33$
Éthylène dibromé.....	$C_4 H_4 Br_2$	133° C	
Terchlorure de phosphore...	$P Cl_3$	78° C	$97 = 3 \times 32,5$
Terbromure de phosphore...	$P Cl_3$	175° C	

Si cette différence est constante pour tous les composés de chlore et de brome, il devient évident que d'importantes conclusions, eu égard à la composition atomique de ces substances, peuvent dériver de la détermination des points d'ébullition de ces corps. Ce résultat a été ingénieusement appliqué par M. Kopp comme critérium de la détermination de l'équivalent du silicium, qui jusqu'à présent a été tellement incertain, que l'on a été conduit à admettre non moins de trois formules pour la silice

$$Si O, Si O_2, Si O_3.$$

De la différence entre les points d'ébullition du chlorure (59 degrés) et du bromure (153 degrés), différence qui est de $94° = 3 + 31,5$, M. Kopp conclut aux formules

$$Si Cl_3 \quad \text{et} \quad Si Br_3,$$

comme représentant la constitution atomique du chlorure et du bromure de silicium à 21,3.

Toutefois, pour prouver la validité générale de la conclusion de M. Kopp, il devint nécessaire de réexaminer les points d'ébullition des composés correspondants du chlore et du brome, dans lesquels apparaissent des déviations, et d'étendre cette enquête à un aussi grand nombre que possible de corps nouveaux. M. Francis Baldwin Duppa a entrepris, à mon instigation, une recherche sur ce sujet, et a déjà obtenu quelques résultats qui vous intéresseront.

Le composé de brome et de titane était inconnu; M. Duppa a pu produire cette substance en faisant passer un courant de brome sur un mélange intime d'acide titanique pur et de charbon. La réaction a lieu à la chaleur rouge, et fournit un liquide brun qui se solidifie en une masse cristalline dans le récipient. Distillé sur un excès de mercure, qui s'empare de tout le brome libre, le bromure de titanium se présente sous la forme d'un corps jaune d'ambre, d'une structure cristalline magnifique; il attire l'humidité avec la plus grande avidité, et se décompose en acide bromhydrique et titanique.

Le bromure de titanium possède une gravité spécifique de 2,6; il fond à 39 degrés centigrades. Le point d'ébullition examiné par M. Duppa, avec une quantité considérable de substance, dont la pureté avait été constatée par l'analyse, fut trouvé être de 230 degrés centigrades. Le point d'ébullition du chlorure observé par vous-même est de de 135 degrés centigrades; la différence $230 - 135 = 95 = 3 \times 31{,}33$ est exactement la même que celle déjà trouvée entre les points d'ébullition du chlorure et du bromure de silicium.

Cette observation fournit une preuve additionnelle de l'analogie entre le titanium et le silicium, en même temps qu'elle montre évidemment les formules

$$TiCl_3 \quad \text{et} \quad TiBr_3$$

comme représentant la constitution atomique de ces deux corps.

L'acide titanique, qui jusqu'à présent a été considéré comme un bioxyde TiO_2, prendrait alors la formule TiO_3, analogue à celle de l'acide silicique.

L'équivalent du titanium, au lieu de 24,29, nombre maintenant adopté, deviendrait 36,39. Le protoxyde de titanium dans ce cas deviendrait un sesquioxyde, et le composé, qui jusqu'à présent a été considéré comme le sesquioxyde, serait considéré comme un oxyde intermédiaire, comme une combinaison du sesquioxyde avec le teroxyde, enfin comme un bititanate de sesquioxyde de titane.

Formules des composés titaniques.

Vieille notation.	Nouvelle notation.
$Ti = 24,29$,	$Ti = 36,39$,
TiO, premier oxyde,	Ti_2O_3,
Ti_2O_3, deuxième oxyde,	$Ti_4O_6 = Ti_2O_3 + 2TiO_3$,
TiO_2, acide,	TiO_3,
$TiCl_2$, chlorure,	$TiCl_3$,
$TiBr_2$, bromure.	$TiBr_3$.

Remarques sur la Note de M. HOFMANN, par M. Hermann KOPP.

Dans une Note sur le bromure de titanium, M. H.-W. Hofmann annonce que le point d'ébullition de ce composé (230 degrés) est supérieur de $95° = 3 \times 31,7$ à celui du chlorure de titanium (135 degrés). Rappelant une remarque que j'avais faite en 1848, savoir que pour plusieurs composés analogues du brome et du chlore une élévation du point d'ébullition de $n \times 32°$ correspond à la substitution de n Br à la place de n Cl, M. Hofmann pense que le bromure de titanium doit être regardé comme $TiBr_3$, le chlorure comme $TiCl_3$, l'acide titanique comme TiO_3.

Les observations pour les points d'ébullition des composés correspondants contenant du brome et du chlore qui m'étaient connues en 1848, justifiaient la remarque que je

fis alors, quant au rapport existant entre les formules chimiques et les points d'ébullition. Mais je dois déclarer que cette remarque, dans sa généralité primitive, ne peut plus être regardée comme vraie aujourd'hui. Les dernières années nous ont fait connaître beaucoup de combinaisons nouvelles, dont les points d'ébullition ne sont pas en accord avec cette remarque, et il en est de même quant à quelques composés connus déjà antérieurement, mais dont les points d'ébullition ont été déterminés d'une manière plus précise depuis la publication de cette remarque.

Certainement, dans beaucoup de cas, pour les composés correspondants contenant du brome et du chlore, la différence des points d'ébullition est égale pour la même différence des formules. Mais on ne peut plus dire que la différence des points d'ébullition est *toujours* la même pour la même différence des formules.

Il en est, quant à ces rapports entre la composition chimique et les points d'ébullition, de même que quant aux rapports entre la composition chimique et la forme cristalline. La dernière est souvent la même pour des composés dont les formules sont analogues, mais *pas toujours;* et, d'autre côté, des composés dont les formules sont tout à fait différentes peuvent présenter des formes cristallines à peu près identiques. La différence entre les points d'ébullition aussi est souvent égale pour la même différence des formules, mais *pas toujours,* ce qui cependant ne supprime ni l'intérêt ni l'utilité de rechercher dans quels groupes de composés les rapports simples entre les points d'ébullition et la composition chimique existent.

Pour les composés de silicium, dont les formules ne peuvent pas encore être fixées par des analogies sous le point de vue chimique, il m'a paru utile de faire remarquer que le bromure et le chlorure montrent la même différence des points d'ébullition ($96^0 = 3 \times 32$) que $P Br_3$ et $P Cl_3$, ou

(à peu près) $As Br_3$ et $As Cl_3$, et que cet accord est représenté de la manière la plus simple en adoptant les formules analogues $Si Br_3$ et $Si Cl_3$, et par conséquent pour la silice $Si O_3$. Ce résultat m'a paru appuyé par la remarque que les composés correspondants $X Br_n$ et $X Cl_n$, paraissent montrer en général une différence des points d'ébullition $= n \times 32°$, remarque qui, dans cette généralité, ne s'est pas trouvée confirmée.

Pour le titanium, l'analogie de plusieurs de ses composés avec ceux de l'étain, dont le poids équivalent est bien fixé, et notamment l'isomorphisme de $Ti O_2$ et de $Sn O_2$ (du rutile et de l'étain oxydé naturel, tout aussi bien que de la brookite et de l'oxyde d'étain cristallisé d'après la méthode de M. Daubrée), paraît solidement établir le poids équivalent et les formules de ses composés. Si le bromure et le chlorure de titanium montrent la même différence des points d'ébullition que $As Br_3$ et $As Cl_3$, ou $P Br_3$ et $P Cl_3$, cela paraît indiquer que, dans ce cas, une même différence des points d'ébullition se présente dans des composés pour lesquels la différence des formules n'est pas la même. On peut y voir une nouvelle preuve de l'incertitude de l'appui que les formules $Si Br_3$ et $Si Cl_3$ me paraissaient trouver auparavant dans les points d'ébullition. Mais je ne crois nullement que l'on doive en conclure que le bromure de titanium doit être envisagé comme $Ti Br_3$, le chlorure comme $Ti Cl_3$, l'acide titanique comme $Ti O_3$.

Les rapports entre les qualités physiques et la composition chimique peuvent être consultés pour la détermination des poids équivalents et des formules, dans le cas et aussi longtemps que la chimie ne possédera pas les moyens de fixer elle-même ces poids et ces formules d'une manière relativement certaine. Mais des formules qui ne pourraient exprimer qu'un rapport concernant une seule qualité phy-

sique, ne doivent pas être acceptées comme formules chimiques, surtout si elles sont en désaccord avec les analogies chimiques indubitables.

NOTE SUR LA FORME CRISTALLINE DU SILICIUM;

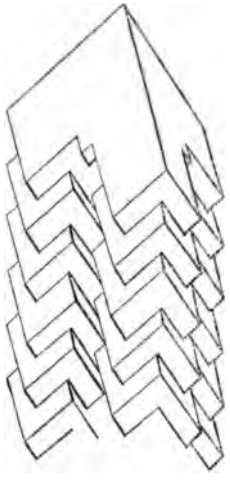
PAR M. DE SENARMONT.

M. H. Deville a obtenu le silicium pur cristallisé sous forme de longues aiguilles en faisant réagir un excès de chlorure ou de fluorure de silicium sur l'aluminium.

Ces aiguilles sont habituellement des prismes hexaèdres, terminés soit par un pointement trièdre dont les faces reposent symétriquement sur les arêtes alternes, soit par un pointement hexaèdre très-aigu, plus ou moins déformé, et dont les faces paraissent reposer symétriquement sur celles du prisme, avec lesquelles elles se raccordent insensiblement.

Les autres aiguilles présentent des files rectilignes et groupées en faisceau de petits cristaux en apparence rhomboédriques, entés l'un sur l'autre suivant leur axe de figure, et dans une situation parallèle, *fig.* 1.

Fig. 1.



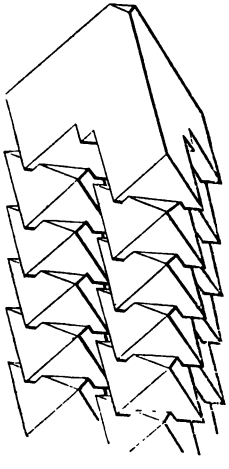
Ces cristaux, presque microscopiques, sont très-éclatants, et si l'on mesure les angles aux arêtes culminantes, soit sur les pointements trièdres des prismes, soit sur les rhomboèdres, on trouve ces angles égaux à 70° 32′, avec une limite d'erreur de 3 à 4 minutes.

Or, l'angle de 70° 32′ est précisément celui du tétraèdre régulier, et cette circonstance est de nature à inspirer des doutes sur la forme rhomboédrique qu'on est tout d'abord porté à attribuer à tous ces cristaux du silicium.

Lorsque, en effet, deux faces parallèles d'un octaèdre disparaissent par l'extension anormale des six autres, cet avortement partiel de l'enveloppe géométrique change le solide en un véritable rhomboèdre sous l'angle du tétraèdre régulier.

Tous les cristaux de silicium ne présentent pas d'ailleurs les mêmes apparences hexagonales ou rhomboédriques ; ils montrent généralement, lorsqu'ils proviennent de préparations différentes, quelques dissemblances de formes, empruntées sans doute aux conditions particulières de chaque opération. C'est ainsi que l'on trouve outre les chapelets de pseudorhomboèdres, *fig.* 1, de pareils chapelets d'octaèdres

Fig. 2.



parfaits, *fig.* 2, enfilés sur une même normale commune à deux de leurs faces parallèles. Le cristal extrême est alors le seul qui simule encore un pointement rhomboédrique, à cause tantôt de l'entière disparition, tantôt de l'excessif amoindrissement de la face terminale perpendiculaire à l'axe de la figure du système, *fig.* 2.

M. Descloizeaux a de plus rencontré dans l'une des préparations de M. H. Deville des octaèdres presque isolés, mesurables sur tout leur contour avec des angles de 109° 28′ à toutes leurs arêtes.

Lorsqu'on examine enfin tous ces cristaux au microscope, on reconnaît quelquefois sur les arêtes octaédriques des troncatures très-étroites formées par les faces du dodécaèdre rhomboïdal.

Assez ordinairement trois et plus souvent encore six files rectilignes d'octaèdres ou de pseudorhomboèdres se groupent en faisceau autour d'un axe central, pour constituer une aiguille. Ces files multiples aboutissent à un pointement unique composé des trois faces d'un tétraèdre; les cristaux des trois files angulaires sont généralement plus volumineux, mais tous sont dans un parallélisme tel, que la réflexion s'opère partout à la fois sur les faces homologues.

Les faces longitudinales des prismes hexagonaux sont peu régulières et fréquemment interrompues, et cependant leurs angles mesurent très-exactement 120 degrés. Quand ces prismes sont terminés par un pointement trièdre, l'angle est, comme on l'a déjà dit, de 70° 32′ aux arêtes culminantes de ce pointement; il est de 144° 44′ aux arêtes d'intersection avec les faces du prisme hexagonal.

Ce dernier n'est, par conséquent, qu'un dodécaèdre rhomboïdal excessivement allongé parallèlement à l'une des diagonales qui joignent les angles trièdres, et surmonté par trois faces d'un tétraèdre régulier.

Il m'est arrivé quelquefois de voir ces prismes complétement arrondis en cylindres sans que les faces du pointe-

ment cessassent pour cela d'être planes et miroitantes.

Quand les faces longitudinales des prismes sont planes, elles portent généralement des stries perpendiculaires à leur plus grande longueur, assez fines et assez régulières pour produire, à droite et à gauche de la flamme d'une bougie vue par réflexion, des spectres de diffraction nombreux et assez purs.

Ces stries sont donc parallèles aux grandes diagonales des faces rhombes du dodécaèdre. On peut les attribuer à l'intersection de ces faces, soit avec celle de l'octaèdre qui terminerait le prisme hexaèdre par une base droite, soit avec celles de l'hexatétraèdre (102), ou d'un hexaoctaèdre $(2x, 2y, x+y)$ (1) qui formerait à chaque extrémité une pyramide hexagonale. Quant aux pointements aigus qui se raccordent insensiblement avec les faces des prismes, ils sont peu réguliers, et on ne saurait leur assigner une loi même probable de dérivation.

Le silicium, malgré une prédisposition remarquable aux types rhomboédriques, ne rentre donc pas dans le groupe des métaux caractérisés par ce système cristallin. Il vient, au contraire, se placer, dans la série très-nombreuse des corps simples réguliers, à côté de quelques métalloïdes, et notamment près du diamant. On remarquera même, sans qu'on puisse d'ailleurs attacher une grande portée à ce rapprochement, que l'un et l'autre ont, dans leurs groupements, une certaine tendance à l'hémiédrie tétraédrique.

---

(1) Conformément aux notations de M. Miller. Voyez *Traité de Cristallographie*, in-8; chez Mallet-Bachelier.

Extrait d'un Mémoire sur les corps dont la décomposition s'opère sous l'influence de la force qui a été appelée force catalytique;

PAR MM. THENARD, PÈRE ET FILS.

On sait que la découverte de l'eau oxygénée ou du bioxyde d'hydrogène date de l'année 1818, et que ce singulier composé possède des propriétés si extraordinaires, qu'il est devenu le type d'une nouvelle branche de la chimie. En effet, lorsqu'on le met en contact avec un grand nombre de corps, même à la température de l'atmosphère, par exemple avec les métaux les moins oxydables et réduits en poudre, il se décompose tout à coup, quelquefois avec explosion, laisse dégager la moitié de l'oxygène qu'il contient, et se trouve transformé en eau, sans que le métal, placé au milieu d'un torrent de ce gaz à l'état naissant, en absorbe la moindre quantité.

Il était très-important de rechercher tous les phénomènes analogues, de connaître les corps susceptibles de les produire, et d'apprécier les circonstances dans lesquelles leur production a lieu. C'est un travail de ce genre que nous avons entrepris depuis quelques années et que nous venons soumettre à l'Académie.

Nous nous contenterons d'exposer aujourd'hui d'une manière générale les moyens d'action que nous avons employés et les résultats auxquels nous sommes parvenus; plus tard, nous décrirons les appareils dont nous nous sommes servis; et, dans un dernier Mémoire, nous ferons connaître tous les faits que nous avons observés en soumettant à des expériences répétées chacun des corps qui auront été l'objet de nos nombreuses investigations.

Le problème que nous nous sommes proposé de résoudre est celui-ci : Un corps étant donné qui, par la chaleur, laisse dégager un gaz ou qui pourrait en laisser dégager, théoriquement parlant, rechercher quels sont les corps

qui, par leur mélange avec lui, auraient la propriété de faciliter le dégagement du gaz, sans en absorber la moindre quantité, sans éprouver la plus légère altération, en agissant enfin de la même manière que les métaux les moins oxydables sur le bioxyde d'hydrogène.

Pour résoudre ce problème complétement et aussi facilement que possible, il faut, après s'être procuré les corps dans le plus grand état de pureté, satisfaire aux conditions suivantes :

1°. Peser exactement la quantité du corps d'où le gaz doit se dégager : l'opération se faisait le plus ordinairement sur 1 gramme et demi à 4 grammes ;

2°. Le mêler intimement avec un poids égal au sien de celui qui doit favoriser le dégagement gazeux ;

3°. Introduire le mélange dans un tube de verre de la grosseur du doigt, fermé par un bout et communiquant par un petit tube recourbé au haut d'une éprouvette graduée presque entièrement pleine de mercure ;

4°. Placer le tube dans un bain d'huile ou dans un bain d'alliage fusible, suivant le degré de chaleur qu'il est nécessaire d'avoir ;

5°. Mesurer la température avec le thermomètre à mercure dans le bain d'huile, et avec le thermomètre à air dans le bain d'alliage ;

6°. Agiter le bain de temps en temps, pour que la température soit sensiblement la même partout ;

7°. Avoir un appareil qui permette de faire au moins douze essais à la fois ;

8°. Ne mettre dans l'un des douze tubes que le corps à essayer, pour servir de témoin, et comparer les résultats qu'il donne, aux diverses températures, à ceux qui proviennent des mélanges.

Tout cela étant fait, on chauffe le bain doucement, et l'on observe avec grand soin le thermomètre. Il est facile de voir à quel degré commence le dégagement de gaz, s'il

y a action, et de suivre la marche très-variable du phénomène à mesure que la température s'élève.

Quelquefois l'expérience se termine avant le 300e degré de chaleur; d'autres fois elle exige plus que le rouge naissant. Dans tous les cas, lorsqu'elle est terminée, il faut analyser le résidu et le gaz après l'avoir mesuré.

Nous avons essayé ainsi un grand nombre de corps, savoir : les peroxydes métalliques et quelques protoxydes; les principaux chlorates, hyperchlorates, bromates, iodates, quelques nitrates, quelques sulfates.

La plupart ont été soumis séparément à l'influence des dix-sept corps suivants.

Deux métaux : l'argent et le platine. Beaucoup d'autres, tels que l'or, l'iridium, le palladium, jouissent, nous n'en doutons pas, de la même propriété.

Dix oxydes : l'oxyde d'argent, le bioxyde de mercure, le bioxyde de cuivre, le bioxyde de plomb, l'oxyde bismuthique, le bioxyde d'étain, le bioxyde de manganèse, le sesquioxyde de fer et l'oxyde de zinc.

Nous tenons pour certain que beaucoup d'autres oxydes agiraient de la même manière que ceux-ci.

Enfin cinq autres corps : le sulfate de plomb, le chromate de plomb, le chromate d'argent, le fluorure de calcium et la pierre ponce.

D'où l'on voit que le nombre des expériences faites dépasse trois cents.

Toujours, ou presque toujours, il y a eu action très-manifeste, à tel point, que le mélange commence souvent à dégager du gaz à 100 degrés plus tôt que le témoin.

Il arrive quelquefois qu'un corps décomposé par un autre est lui-même décomposé par un troisième, de sorte qu'il est tour à tour corps décomposable et corps décomposant, suivant les corps à l'influence desquels il est soumis.

Que conclure de toutes ces observations?

Que, comme je l'avais prévu, dès la découverte du

bioxyde d'hydrogène, la force catalytique, qu'elle qu'en soit la cause, contribue souvent à produire les phénomènes qui résultent de l'action réciproque des corps, et qu'il est essentiel d'en tenir compte.

Lorsqu'il y a production de gaz, point de difficulté pour la constater au moyen de l'appareil dont nous avons donné une idée. Mais, dans tout autre cas, le problème devient plus difficile. Nous essayerons pourtant de l'aborder dans un autre Mémoire, et de faire tous nos efforts pour obtenir du moins quelques résultats contre lesquels il ne pourra s'élever aucune objection sérieuse.

De la substitution du sulfate de magnésie naturel à l'acide sulfurique dans la fabrication du sulfate de soude et de l'acide chlorhydrique;

PAR M. DE LUNA.

Les renseignements suivants compléteront une Note déjà publiée par M. de Luna sur le même sujet (*Annales de Chimie et de Physique*, tome XLV, page 341).

Une fabrique, basée sur l'application industrielle des procédés décrits dans la première Note de M. de Luna, a été établie à 120 kilomètres de Madrid, à 24 kilomètres du chemin de fer de la Méditerranée.

Élaboration.

1°. On introduit dans des cylindres en fonte un mélange, dans la proportion de 2 parties de sulfate de magnésie supposé sec, et 1 partie de chlorure de sodium : on laisse perdre le premier produit gazeux qui se dégage (c'est de l'eau de cristallisation), et on recueille après, dans des bonbonnes en grés, l'acide chlorhydrique qui se produit.

Afin de faciliter la réaction entre les deux sels, on fera à l'avenir traverser l'intérieur des cylindres par l'eau de cristallisation réduite en vapeur.

2°. Une fois que le dégagement de l'acide cesse et que la masse est fondue, on l'agite et on la fait tomber sur une plaque de fer, de la même manière que la soude brute.

3°. On réduit cette pâte en grains au moyen d'un moulin ordinaire; on la tamise, et enfin on la fait dissoudre dans des chaudières en fer pleines d'eau bouillante.

4°. Le liquide marquant 28 degrés aréométriques, et non saturé, est recueilli dans de grandes tines un peu coniques en bois. On y ajoute de la chaux caustique en léger excès, en agitant toujours la masse.

5°. On filtre rapidement cette bouillie, et les liquides filtrés sont réunis dans une grande caisse en bois.

6°. Enfin, au moyen d'une pompe, on envoie le liquide à des chaudières d'évaporation. Si le temps est convenable, on dirige le liquide au cristallisoir; mais ordinairement on l'évapore directement.

L'usine renferme quatre chaudières pour la dissolution: elles ont $1^{m},50$ de base sur 50 centimètres de hauteur.

Fabrication de la soude artificielle.

Par une opération continue, on peut transformer continuellement en soude brute tout le sulfate desséché obtenu par cette première opération : il contient encore 10 pour 100 d'impuretés.

Le résidu, jusqu'à présent inutilisé, contient de l'hydrochlorate de magnésie et du sulfate de magnésie, avec du sulfate et du carbonate de chaux. Ce résidu pourrait peut-être servir à la fabrication de l'acide chlorhydrique, en isolant le chlorure de magnésium et en le distillant.

Il y a un seul fourneau à deux ouvertures pour la soude; il a les dimensions des fourneaux de MM. Clément et Désormes; on y peut charger chaque fois 1610 kilogrammes de mélange.

Consommation et main-d'œuvre par vingt-quatre heures. (Les ouvriers travaillant par poste de douze heures.)

Matières pour la fabrication du sulfate de soude..		3680	kilog.
Carbonate de chaux.....		1840	»
Charbon.....		1150	»
Bois.....		6900	»
Journées	Pour la fabrication du sulfate.....	20	»
	Pour la fabrication du carbonate....	20	»

Produits par vingt-quatre heures.

(Par quatre opérations dans le fourneau.)

Soude brute contenant de 25 à 30 pour 100 de carbonate de soude.....	2392	kilog.
Acide chlorhydrique.....	609	»

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur l'Acide salicylurique; par M. Bertagnini (1).

Le fait bien connu de la transformation de l'acide benzoïque en acide hippurique dans l'organisme a engagé M. Bertagnini à étudier la manière dont se comportent quelques autres acides organiques dans leur passage à travers l'économie. Il a constaté à cet égard les faits suivants :

L'acide camphorique peut être pris sans inconvénient à la dose de 5 décigrammes; on en a pris 12 grammes dans l'espace de deux jours. L'urine rendue était fortement acide, et renfermait de l'acide camphorique qui n'avait éprouvé aucune altération. L'acide camphorique anhydre se transforme dans l'économie en acide camphorique hydraté, en absorbant les éléments des 2 équivalents d'eau.

L'acide salicylique a été ingéré d'heure en heure, pen-

(1) *Il nuovo Cimento*, tome I, page 363.

dant deux jours, à la dose de 25 centigrammes. Le premier jour, aucun trouble ne s'est manifesté dans la santé; le second jour, on a éprouvé des bourdonnements d'oreilles et de l'hébétude. Les mêmes symptômes se sont manifestés dans une seconde expérience, où l'on a pris successivement $7^{gr},5$. Une heure après l'ingestion de la première dose, l'urine s'est colorée en violet, par l'addition d'un sel de fer. Elle a été réduite en un petit volume par l'évaporation; l'eau mère a été séparée des sels, acidulée par l'acide chlorhydrique et agitée avec de l'éther. La solution éthérée a laissé, par l'évaporation, une liqueur aqueuse fortement acide, et qui s'est prise en cristaux après une nouvelle concentration. Ces cristaux ont été purifiés par expression et dissolution dans l'eau bouillante, avec addition de charbon animal. Ils étaient formés par un mélange d'aiguilles fines et de prismes plus épais et brillants. Ces derniers étaient volatils, tandis que les premiers se décomposaient à une température élevée en laissant un résidu charbonneux. On a séparé ces deux substances en les chauffant à 140 ou 150 degrés, dans un courant d'air; la substance volatile était de l'acide salicylique; la matière fixe un acide azoté analogue à l'acide hippurique et renfermant $C^{18}H^{9}AzO^{8}$.

La composition de ce nouvel acide prouve que l'acide salicylique fixe quelque part dans l'organisme les éléments du glycocolle en éliminant de l'eau, comme le fait l'acide benzoïque en se transformant en acide hippurique. Le nouvel acide, qu'on peut appeler *salicylurique*, prend évidemment naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{C^{14}H^{6}O^{6}}_{\text{Ac. salicylique.}} + \underbrace{C^{4}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Glycocolle.}} - 2HO = \underbrace{C^{18}H^{9}AzO^{8}}_{\text{Ac. salicylurique.}}.$$

Son analogie avec l'acide hippurique est démontrée par l'expérience suivante. Lorsqu'on le fait bouillir pendant plusieurs heures avec l'acide chlorhydrique, il est décom-

posé en acide salicylique et en glycocolle. On peut extraire l'acide salicylique de la liqueur en la neutralisant par la craie et en agitant avec de l'éther.

L'acide salicylurique cristallise de sa dissolution aqueuse en aiguilles minces et brillantes. Son goût est amer; sa réaction fortement acide. Très-soluble dans l'eau bouillante, il se dissout facilement dans l'alcool, et assez bien dans l'éther. Ses solutions colorent les sels de fer en violet. Il fond à 160 degrés, sans éprouver une perte de poids, et se prend par le refroidissement en une masse cristalline confuse. A 170 degrés, il brunit, et commence à se décomposer en dégageant de l'acide salicylique; à une température plus élevée, il se charbonne en se boursouflant.

L'acide salicylurique résiste très-bien à l'action des alcalis; on peut le faire bouillir pendant des heures entières avec de l'eau de baryte sans qu'il éprouve de décomposition marquée. Sa solution aqueuse décolore le peroxyde de plomb à l'ébullition, et par le refroidissement il se sépare de la liqueur de petites aiguilles brillantes.

Il décompose à chaud les carbonates de baryte et de chaux. Ses sels cristallisent facilement; celui de baryte forme des prismes assez épais, durs et transparents. Le sel de chaux forme des aiguilles, solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans l'alcool. Il existe encore un autre salicylurate de chaux qui est insoluble dans l'eau. On l'obtient en ajoutant de petites quantités de lait de chaux à une solution chaude d'acide salicylurique. A un moment donné, la liqueur se remplit d'une masse de petites lamelles brillantes et insolubles dans l'eau bouillante. Ces faits font supposer que l'acide salicylurique est un acide bibasique.

L'acide anisique dont on a pris 6 grammes en deux jours, sans autre inconvénient qu'un sentiment de pesanteur dans l'estomac, a passé dans l'urine sans éprouver d'altération.

Sur deux combinaisons doubles du Cyanogène avec le cuivre et l'ammoniaque; par M. L. Hilkenkamp (1).

Les deux combinaisons analysées par M. Hilkenkamp ont été obtenues par M. Liebig dans les circonstances suivantes :

On ajoute à de l'acide prussique aqueux une solution d'hydrate d'oxyde de cuivre dans l'ammoniaque jusqu'à ce que l'odeur ammoniacale commence à prédominer; on chauffe ensuite la liqueur jaune à l'ébullition, et on y ajoute peu à peu la solution cupro-ammoniacale tant que la couleur bleue disparaît. Dès qu'on aperçoit dans la liqueur de petites paillettes cristallines, on filtre. Par le refroidissement, on obtient des lames rectangulaires, d'une grande beauté. Ces cristaux, insolubles dans l'eau froide, renferment

$$2\,Cu^2\,Cy + Cu\,Cy + 2\,H^3\,Az + 2\,HO.$$

Lorsqu'on les traite par un mélange d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque, et qu'on chauffe, ils se dissolvent. Cette solution, soumise à l'ébullition pendant une heure, et abandonnée ensuite au refroidissement, laisse déposer des paillettes bleues, brillantes, qu'on lave à l'eau froide, et qui renferment

$$2\,Cu\,Cy + Cu\,Cy + 2\,H^3\,Az.$$

Sur la constitution et les propriétés de l'Ozone; par M. Th. Andrews. (Communiqué par l'auteur.)

On doit à la sagacité de M. Schönbein la découverte de l'ozone et la description de ses propriétés. Les premières expériences de ce chimiste, destinées à fixer les conditions dans lesquelles l'ozone prend naissance et à étudier

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XCVII, page 218 (nouvelle série, tome XXI), février 1856.

ses propriétés, n'ont jeté aucun jour sur sa véritable constitution. Ce sujet important a attiré dans ces dernières années l'attention de quelques chimistes et physiciens, parmi lesquels nous citerons principalement MM. Marignac, de la Rive, Berzelius, Williamson, Fremy et Becquerel et Baumert.

M. Schönbein a fait voir que l'ozone prend naissance :

1°. Par le passage d'étincelles électriques à travers l'air;

2°. Lorsque l'eau pure ou l'eau tenant en dissolution certains acides et certains sels est décomposée par la pile, la nouvelle substance apparaissant avec l'oxygène au pôle positif;

3°. Quand certains corps et notamment le phosphore s'oxydent lentement à l'air, à la température ordinaire.

On peut se demander si, dans ces diverses circonstances, c'est toujours la même matière qui se produit, ou si M. Schönbein a confondu sous le nom d'ozone des substances de composition différente, quoique semblables sous le rapport de leurs propriétés chimiques. Cette dernière conclusion semble découler de quelques expériences qui ont été entreprises dans ces dernières années sur la constitution de l'ozone.

M. Williamson a remarqué qu'il se forme de l'eau lorsque l'ozone obtenu par électrolyse se décompose en présence du cuivre chaud. M. Baumert a obtenu le même résultat en faisant passer un courant d'oxygène électrolytique à travers un tube contenant de l'acide phosphorique anhydre et chauffé au rouge sur un point. Ce chimiste a tiré de ses expériences importantes cette conclusion, qu'une des modifications de l'ozone est le peroxyde d'hydrogène HO^3 (1).

D'un autre côté, M. de la Rive et MM. Fremy et Becquerel ont fait voir que l'oxygène pur et sec peut être converti en ozone par une série d'étincelles électriques.

---

(1) *Annal. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XXXIX, p. 477.

M. Marignac a fait quelques expériences avec l'air ozonisé par le phosphore. Il a fait passer un courant de cet air à travers une solution d'iodure de potassium, jusqu'à ce que tout l'iodure fût converti en iodate de potasse, et a conclu de cette expérience que l'ozone produit par le phosphore est ou de l'oxygène dans un état particulier, ou un peroxyde d'hydrogène. Il paraît donc résulter des expériences faites jusqu'à ce jour :

Qu'il existe au moins deux substances qui ont été confondues sous le nom d'ozone;

Que l'ozone formé par l'action d'étincelles électriques sur l'oxygène est de l'oxygène dans un état particulier ou allotropique;

Que l'ozone obtenu par l'électrolyse de l'eau est un oxyde d'hydrogène HO^3;

Que l'ozone formé par l'action du phosphore sur l'oxygène est ou de l'oxygène lui-même, ou un composé d'oxygène et d'hydrogène.

M'étant occupé depuis quelques années de recherches relatives à l'ozone, j'ai été conduit dernièrement à répéter les expériences de M. Baumert. L'appareil que j'ai employé est le suivant (*Pl. I*) :

Fig. 1. A est un vase d'environ 2 litres de capacité, renfermant un mélange de 1 volume d'acide sulfurique pur et de 7 volumes d'eau distillée. Le cylindre B, qui est rempli d'une solution semblable, est fermé à la partie inférieure par un diaphragme de vessie de manière à empêcher le mélange des gaz dégagés aux deux pôles. Un fil de platine *pp* est scellé dans un tube de verre rodé dans la tubulure *b*: ce fil de platine se termine en un paquet de fils fins qui forme le pôle positif. Le pôle négatif est une lame de platine *p'* qui plonge dans le liquide du vase extérieur. Le vase A était refroidi extérieurement par de l'eau froide à laquelle on a ajouté de la glace dans quelques expériences. C C' C'' est un tube continu dont l'extrémité est fondue (?)

(*united by fusion*) dans la tubulure B et qui est rempli de C′ en C″ avec des fragments de pierre ponce imprégnés d'acide sulfurique pur. D est un appareil de Liebig dont les bouts sont soudés à des tubes rodés. L'un d'eux se recourbe et s'adapte à la tubulure rodée *c*; l'autre s'engage dans un tube rodé, soudé à un second appareil de Liebig E. Les jointures *c* et *e* sont par conséquent des surfaces en verre parfaitement usées à l'émeri. Dans mes premières expériences j'avais employé de petits bouchons de liége bien secs, qui, à la rigueur, sont plus commodes que les jointures en verre rodé : car lorsque la surface est petite et le bouchon bien sec, la quantité d'ozone qui se détruit à son contact est tout à fait inappréciable. Les tubes en caoutchouc doivent être absolument proscrits; ils sont attaqués avec une telle énergie par l'ozone, même lorsqu'il est étendu de 1000 fois son volume d'un autre gaz, qu'ils sont percés dans l'espace de dix minutes. Le tube de Liebig D renferme une solution d'iodure de potassium acidulée avec un peu d'acide chlorhydrique, et le tube E de l'acide sulfurique concentré. Le tube F rempli de ponce sulfurique empêchait le retour de l'humidité vers E. L'oxygène dégagé était recueilli dans la cloche graduée G remplie d'eau; son volume indiquait le rapport de l'ozone à l'oxygène.

Le mélange d'oxygène et d'ozone, parfaitement desséché par son passage à travers le long tube C C′ C″, entre dans le tube D, où l'ozone met de l'iode en liberté et forme de la potasse caustique qui se combine avec l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on emploie une solution neutre d'iodure de potassium, la réaction est plus compliquée; car, tandis que la plus grande partie de l'iode est mise en liberté et se dissout dans l'iodure de potassium, il se forme en même temps une petite quantité d'iodate de potasse et de potasse caustique. Au surplus, que la solution soit neutre ou acide, le résultat final est le même, en ce sens que l'oxygène actif est fixé dans le tube E dont il augmente le poids.

L'augmentation de poids des tubes D et E donne le poids entier de l'ozone, que ce corps soit de l'oxygène allotropique ou un oxyde d'hydrogène. Dans le premier cas, la décomposition de l'iodure du potassium sera due à la substitution de l'oxygène à l'iode, les deux corps restant en D, tandis que l'acide sulfurique en E retiendra l'humidité entrainée par le courant de gaz. Dans le second cas, l'ozone se résoudra en oxygène et en eau qui tous les deux resteront dans les tubes D et E. Or, en déterminant la quantité d'iode libre à la fin de l'expérience, on pourra calculer aisément le poids d'oxygène actif qui l'aura déplacé, et en comparant ce poids à l'augmentation de poids du tube, on verra immédiatement si l'ozone est de l'oxygène ou un peroxyde d'hydrogène donnant de l'eau par sa décomposition. Deux expériences de ce genre ont été faites par M. Baumert qui en a conclu que l'ozone était un oxyde d'hydrogène HO^3. Ayant répété plusieurs fois ces expériences, j'ai obtenu à chaque nouvel essai un résultat différent pour la composition de l'ozone. J'ai donc recherché avec la plus grande attention la cause de ces irrégularités, et je me suis assuré qu'elle était due à la présence d'*une petite quantité d'acide carbonique* qui ne manque jamais dans l'oxygène électrolytique, à moins qu'on ne prenne de grandes précautions. Quand on a substitué de l'eau de baryte à la solution d'iodure de potassium en D, on a vu un précipité de carbonate de baryte se former dans l'espace de quelques minutes. Avec de la potasse caustique l'augmentation de poids pour le même volume d'oxygène a été plus considérable qu'avec la solution d'iodure de potassium. Or, comme une petite quantité de potasse libre est toujours produite par l'action de l'ozone sur l'iodure de potassium, elle doit fixer une portion de l'acide carbonique produit ; ainsi l'augmentation de poids est due à deux causes, à la fixation de l'ozone et à l'absorption de l'acide carbonique. En acidulant la solution d'iodure de potassium, on empêche cette absorption, et on évite la for-

mation du gaz carbonique si l'on fait bouillir pendant quelque temps le liquide destiné à l'électrolyse. En prenant ces précautions, on observe que les irrégularités signalées plus haut disparaissent complétement, et l'on arrive à ce résultat simple et intéressant que l'augmentation de poids de l'appareil est exactement égale à celui de l'oxygène correspondant à l'iode mis en liberté.

Je vais indiquer maintenant les précautions que j'ai employées pour éviter les causes d'erreur dans ces expériences délicates. La solution d'iodure de potassium renfermait 2 grammes d'iodure dissous dans $22^{gr},50$ d'une solution faible d'acide chlorhydrique à 2 pour 100 d'acide pur. Comme il est difficile de se procurer de l'iodure de potassium entièrement exempt d'iodate, j'ai toujours préparé au commencement de chaque expérience deux solutions semblables, dont l'une a été introduite en D et dont l'autre a été conservée dans une fiole bouchée à l'émeri. L'iode libre ayant été déterminé dans les deux solutions, la différence indiquait la quantité exacte d'iode mise en liberté par l'ozone. Cette correction relative à la présence de l'iodate dans la solution primitive, représentait rarement plus de $0^{gr},001$ d'oxygène; mais de telles quantités ne pouvaient pas être négligées dans des recherches de ce genre. Au commencement et à la fin de chaque expérience, avant de peser les tubes D et E, on faisait passer à travers l'appareil 1 litre d'air atmosphérique parfaitement sec et privé d'acide carbonique. L'objet de cette précaution était de mettre l'appareil exactement dans le même état avant chaque pesée.

Comme les expériences duraient parfois deux ou même trois jours, et que pendant ce temps la température et surtout le baromètre pouvaient changer, on a tenu compte des changements que ces variations pouvaient apporter au poids des appareils (1).

---

(1) Cette correction a été calculée comme il suit : Au volume de la so-

Dans quelques expériences préalables on s'est assuré :

1°. Que le condenseur E retenait toute l'humidité qu'un courant de gaz sec enlevait au tube D;

2°. Que l'iode libre dissous en grand excès dans la dissolution d'iodure de potassium du vase D était entraîné en quantité à peine sensible par un courant de gaz. Dans une expérience où les chances d'erreur ont été exagérées à dessein, $0^{gr},0015$ d'iode ont été entraînés dans le vase E. Cette quantité d'iode correspond à un dixième de milligramme d'oxygène. L'iode libre a été dosé d'après la méthode de Bunsen (1).

Voici maintenant les expériences relatives à la composition de l'ozone.

$10^{lit},2$ d'oxygène électrolytique ont été dirigés à travers l'appareil à raison de $\frac{2}{3}$ de litre à l'heure.

Les corrections relatives aux changements de température et de pression étant faites, on a trouvé que les tubes D et E ont gagné $0^{gr},0379$.

---

lution en D et de l'acide sulfurique en E, exprimé en centimètres cubes, on a ajouté le volume du verre des deux tubes D et E, et on a retranché de cette somme le volume des poids employés.

Soient

V la différence de ces volumes exprimée en centimètres cubes;

p et p' les pressions barométriques à la première et à la seconde pesée;

t et t' les températures correspondantes;

x le poids, en grammes, d'un volume d'air égal à V, et pris à la pression p et à la température t;

x' le poids du même volume d'air à la pression p' et à la température t'.

Le poids de 1 centimètre cube d'air à 0 degré et sous la pression de $0^{m},760$ étant de $0^{gr},00129$, on aura

$$x' - x = V\left(\frac{1}{1+0,00367\,t'}\cdot\frac{p'}{760} - \frac{1}{1+0,00367\,.\,t}\cdot\frac{p}{760}\right)0,00129.$$

La valeur de $x' - x$, suivant qu'elle est positive ou négative, doit être ajoutée ou retranchée de la quantité qui exprime l'augmentation de poids des appareils.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLI, page 339.

L'iode libre contenu en D a été neutralisé par $112^{vol},7$ d'acide sulfureux. La solution d'iodure de potassium, renfermant une petite quantité d'iodate et préalablement acidulée, a exigé $0^{vol},8$ de la même solution sulfureuse pour que cet iodate fût détruit. Il en résulte que la quantité d'iode éliminée par l'action de l'ozone était équivalente à $111^{vol},9$ de solution sulfureuse. Or 1 volume de cette solution sulfureuse correspondait à $0^{gr},00512$ d'iode. Donc l'iode mis en liberté par l'ozone pesait $0^{gr},609$, et correspondait à $0^{gr},0386$ d'oxygène.

Quatre autres expériences ont été faites de la même manière. Voici les résultats qui ont été obtenus.

	Ozone déduit de l'augmentation en poids de l'appareil.	Oxygène déduit de la quantité d'iode mise en liberté.
	gr	
I.....	0,0379	0,0386
II.....	0,0107	0,0100
III.....	0,0154	0,0138
IV.....	0,0288	0,0281
V.....	0,0251	0,0273
	0,1179	0,1178

On voit que la quantité totale d'ozone produite dans ces expériences est exactement égale à la quantité d'oxygène correspondante à l'iode mis en liberté, ce qui prouve que l'ozone ne renferme pas d'hydrogène. Si sa composition était exprimée par la formule

$$HO^3$$

l'augmentation du poids de l'appareil, pour la même quantité d'iode mise en liberté, eût été de $0^{gr},1841$, au lieu de $0^{gr},1179$.

La production d'ozone dans toutes ces expériences a été à peu près uniforme : 1 litre d'oxygène renfermait les quantités d'ozone suivantes :

	gr
I.....	0,0038
II.....	0,0037
III.....	0,0046
IV.....	0,0043
V.....	0,0040
Moyenne.	0,0041

On voit que l'oxygène provenant de la décomposition de l'eau contenait environ $\frac{1}{350}$ de son poids d'ozone.

Pour dissiper tous les doutes qui pouvaient encore planer sur les résultats précédents, j'ai construit un appareil dans lequel j'ai évité l'emploi de toutes substances organiques. Le diaphragme a été supprimé, et les différents tubes ont été unis, soit par fusion, soit par des surfaces usées à l'émeri. Pour mieux dessécher les gaz hydrogène et oxygène qui passaient ensemble à travers l'appareil, on a disposé à la suite du tube recourbé rempli de ponce sulfurique un tube de Liebig rempli d'acide sulfurique concentré.

Vingt-deux litres des deux gaz électrolytiques ont été dirigés à travers l'appareil. Les deux tubes D et E ont gagné $0^{gr},0149$, correction faite pour les variations de température et de pression.

L'iode mis en liberté par l'ozone en D détruisait $62^{vol},65$ d'une solution sulfureuse dont 1 volume correspondait à $0^{gr},00373$ d'iode libre. Cette quantité d'iode correspond à $0^{gr},0148$ d'oxygène.

On voit donc que le poids de l'ozone produit est exactement égal à celui de l'oxygène déduit de la quantité d'iode mise en liberté.

L'expérience précédente est d'autant plus concluante que la petite quantité d'ozone produite a été séparée de 22 litres de gaz électrolytique.

Ces résultats étant acquis, j'ai voulu m'assurer, par des expériences précises, si de l'eau est formée lorsque l'ozone est décomposé par la chaleur. A cet effet, j'ai con-

servé la disposition générale de l'appareil précédemment décrit; seulement le premier tube de Liebig D, au lieu d'être rempli d'une solution d'iodure de potassium, était vide, et se trouvait placé dans la partie supérieure d'un cylindre métallique, où il a été chauffé à environ 400 degrés centigrades, par un courant d'air chaud produit par une lampe de Leslie, *fig.* 2. A la suite du tube de Liebig E, on a disposé un petit tube en U, rempli d'acide phosphorique et destiné à condenser les traces d'humidité qui pouvaient échapper à l'action de l'acide sulfurique. Deux expériences ont été faites à l'aide de cet appareil. Dans la première, on a opéré sur $6^{lit},8$ d'oxygène renfermant $0^{gr},027$ d'azote; dans la seconde, sur $9^{lit},6$ d'oxygène contenant $0^{gr},038$ d'ozone. Les tubes à condensation de l'eau ont gagné, dans la première expérience, toutes corrections faites, un tiers de milligramme, et, dans la seconde, un demi-milligramme. De telles quantités sont comprises dans les limites des erreurs inévitables des expériences. Si l'ozone était un composé renfermant HO^3, l'appareil aurait gagné dans la première expérience 10 milligrammes, et dans la seconde 14 milligrammes.

Lorsqu'on électrolyse de l'eau bouillante acidulée d'un peu d'acide sulfurique, aucune trace d'ozone ne se dégage avec les gaz; mais si on laisse refroidir l'eau sans interrompre le courant, l'ozone apparaît graduellement, et se manifeste par son odeur et son action sur le papier d'iodure de potassium. Cette expérience prouve que l'ozone ne renferme pas d'azote, car l'ébullition et le courant de gaz devaient avoir chassé du liquide tout l'azote qu'il pouvait tenir en dissolution.

On peut obtenir de l'ozone en électrisant l'oxygène parfaitement sec et pur. Cette circonstance prouve que l'ozone ne renferme pas de principe étranger à l'oxygène, et qui pourrait passer, sans être absorbé, à travers les appareils de condensation.

S'il est bien prouvé que l'ozone ne renferme que de

l'oxygène, il reste à démontrer que ses propriétés sont identiques, soit qu'il dérive de l'électrolyse, soit qu'il ait pris naissance par l'action de l'étincelle électrique, ou par l'oxydation du phosphore.

Une des propriétés les plus remarquables de l'ozone est sa destruction par la chaleur, ou plutôt sa conversion par la chaleur en oxygène ordinaire. Pour déterminer la température à laquelle cette transformation s'opère, le tube D, *fig.* 2, a été placé dans un bain de mercure chauffé, et le gaz électrolysé a été examiné au sortir de ce tube à l'aide du papier d'iodure de potassium amidonné. La quantité d'ozone n'a pas paru diminuer sensiblement jusqu'à 230 degrés centigrades. A 235 degrés, la réaction sur le papier était encore très-forte; mais, entre 235 et 240 degrés, elle a disparu entièrement, l'ozone étant très-étendu. Quand il était plus concentré, on en pouvait encore découvrir des traces, qui auraient sans doute disparu entièrement si le courant avait passé très-lentement; car il ne faut pas oublier que le temps est un élément important dans cette action; même à la température de 100 degrés, l'ozone est lentement détruit. Deux tubes semblables ont été remplis en même temps, et par le même procédé, d'oxygène ozonisé, et fermés ensuite hermétiquement. L'un de ces tubes a été maintenu pendant trois heures à 100 degrés; l'autre n'a pas été chauffé. En les examinant au bout de ce temps, on a trouvé que le premier renfermait sensiblement moins d'ozone que le second. Je ne doute pas, pour mon compte, que l'ozone contenu dans un tube hermétiquement fermé ne se convertisse à la longue, même à la température ordinaire, en oxygène.

Au contact de la vapeur d'eau bouillante, l'ozone est instantanément détruit.

L'ozone formé par le passage d'étincelles électriques à travers de l'oxygène pur et sec, est détruit rapidement à la température de 237 degrés centigrades, où l'ozone par élec-

trolyse est converti lui-même en oxygène. Il est de même détruit par la vapeur d'eau bouillante.

L'eau et les solutions alcalines exercent, à la température ordinaire, une action très-remarquable sur l'ozone. On admet généralement que la potasse caustique absorbe l'ozone, mais que l'eau pure et les solutions de chaux, de baryte et de strontiane, sont sans action sur lui. Cette opinion est loin d'être exacte. L'eau pure n'absorbe pas l'ozone, et un courant d'air ozonisé peut être dirigé pendant longtemps à travers l'eau sans en altérer les propriétés; seulement l'eau détruit une petite quantité d'ozone. Un flacon d'un demi-litre ayant été rempli de volumes égaux d'air et d'eau, puis retourné sur la cuve, on y a fait entrer une seule bulle d'oxygène électrolytique. L'ozone contenu dans cet oxygène a pu être découvert aisément dans l'atmosphère du flacon; mais, quand on a agité vivement le flacon, 4 ou 5 bulles d'oxygène ont été entièrement privées de leur ozone. Agité avec deux fois son volume d'eau de chaux ou avec un tiers de son volume d'eau de baryte, l'oxygène ozonisé cesse de montrer les réactions de l'ozone. Une solution concentrée de potasse contenue dans un tube de Liebig, prive un litre d'oxygène électrolytique de son ozone; cet effet étant produit, l'ozone passe à travers la potasse sans éprouver d'altération. Ces phénomènes singuliers sont caractéristiques de l'ozone.

Le peroxyde de manganèse détruit l'ozone sans augmenter de poids et sans donner lieu à la formation d'eau. L'ozone est toujours doué de la même odeur, quelle que soit la source d'où il dérive. La même remarque s'applique à la propriété qu'il possède de blanchir. Il décompose l'iodure de potassium avec formation d'iodate. Toutes les matières oxydables, telles que le protosulfate de fer, passent à un état d'oxydation plus avancé par l'action de toutes les variétés d'ozone.

Il ne serait pas difficile de poursuivre cette comparaison,

mais ce qui précède démontre suffisamment l'identité absolue des propriétés de l'ozone, de quelque manière qu'il ait été préparé.

Je me suis assuré par une expérience directe qu'il se forme de l'ozone par le passage d'étincelles électriques à travers de l'oxygène parfaitement sec; lorsque cette expérience se fait dans un tube étroit, tout l'oxygène se convertit en ozone, et peut être absorbé par une solution d'iodure de potassium, comme MM. Becquerel et Fremy l'ont déjà indiqué.

En résumé, il résulte des faits exposés dans ce Mémoire :

1°. Que dans l'électrolyse de l'eau il ne se forme aucun composé gazeux renfermant HO^3;

2°. Que l'ozone, quelle que soit la source d'où il dérive, est un seul et même corps possédant des propriétés identiques, la même constitution, et qu'il n'est pas un corps composé, mais de l'oxygène dans un état particulier ou allotropique.

Recherche de l'Iode dans les eaux minérales; par M. J. Liebig (1).

Lorsqu'une liqueur renferme une quantité tellement petite d'un iodure, qu'il ne se manifeste qu'une coloration douteuse par l'addition de l'acide nitrique et de l'amidon, il suffit d'y ajouter une trace d'iodate alcalin et un peu d'acide chlorhydrique pour obtenir une réaction très-intense. Dans ce cas, l'acide iodhydrique et l'acide iodique réagissent l'un sur l'autre à l'état naissant, et mettent en liberté une quantité d'iode plus considérable que celle qui était contenue dans l'iodure. On sait d'ailleurs que la solution d'amidon n'est colorée ni par un mélange d'acide iodique et d'acide chlorhydrique, ni par un mélange d'iodure de potassium et d'acide chlorhydrique.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XCVIII (nouvelle série, tome XXII), page 51, avril 1856.

J'ai constaté en outre que certaines eaux mères d'eaux minérales donnent avec l'eau d'amidon et l'acide chlorhydrique seul une coloration bleue aussi intense que celle qu'on obtient à l'aide des méthodes connues, c'est-à-dire par l'addition d'eau de chlore, d'acide hyponitrique, etc. On peut attribuer cette réaction à la présence des nitrates contenus dans ces eaux mères. Il est possible cependant qu'elle tienne à une autre cause; car lorsqu'on mélange des solutions d'iodure, de nitrate alcalin, d'eau d'amidon et d'acide chlorhydrique, on n'obtient pas une réaction aussi sensible.

Sur le Soufre noir et sur le Soufre rouge; par M. G. Magnus (1).

Les modifications que la chaleur imprime au soufre ont été l'objet d'un grand nombre de recherches. Néanmoins nos connaissances sur ce sujet sont loin d'être complètes, et j'ai eu occasion de constater que les formes dimorphes ou allotropiques du soufre sont plus nombreuses qu'on ne le pense généralement. Avant de communiquer les résultats auxquels je suis arrivé à ce sujet, je vais rappeler quelques particularités qui sont déjà connues par les travaux de MM. Frankenheim, Marchand et Scheerer, Brame et Ch. Sainte-Claire Deville.

Soufre jaune insoluble. — Lorsqu'on chauffe le soufre ordinaire à une température d'environ 360 degrés et qu'on le refroidit brusquement, il ne se dissout plus complétement dans le sulfure de carbone. Soumis à un refroidissement lent, le soufre se dissout au contraire entièrement en ne laissant pour résidu que les impuretés qu'il peut contenir.

Le soufre insoluble peut être conservé pendant des semaines et des mois entiers, sans redevenir soluble. Lorsqu'on le fond et qu'on le laisse refroidir lentement ou qu'on le maintient pendant quelque temps à une température qui

---

(1) *Annales de Poggendorff*, tome XLII, page 308, juin 1854.

ne dépasse pas 130 degrés, il redevient soluble dans le sulfure de carbone.

Il est difficile de préciser la température à laquelle il faut chauffer le soufre pour qu'il devienne insoluble par le refroidissement brusque. Cela tient d'une part à ce que le soufre chauffé se refroidit pendant qu'on le verse, et de l'autre à ce que la couche extérieure du filet qui tombe dans l'eau se refroidit plus rapidement que les parties centrales. Cette dernière circonstance explique aussi ce fait que jamais toute la masse du soufre refroidi ne devient insoluble. En effet, lorsqu'on le verse en un filet très-fin dans l'eau froide, on n'obtient pas plus de 40 pour 100 de soufre insoluble. Lorsqu'on l'épuise dans cet état par le sulfure de carbone, il reste une masse poreuse qui se réduit facilement en une poudre fine et qui s'agglomère au bain-marie.

Les fleurs de soufre renferment un tiers de leur poids de soufre insoluble.

Lorsqu'on chauffe le soufre à plusieurs reprises à 300 degrés, en le soumettant chaque fois à un refroidissement brusque, il prend une couleur de plus en plus foncée.

Après avoir subi cette opération six à dix fois, il est devenu rouge-brun et cristallise comme le soufre ordinaire en prismes. Dans cet état M. Ch. Deville le nomme soufre *rouge prismatique*. Je l'appellerai soufre fondu à plusieurs reprises ou *soufre trempé*, pour le distinguer du soufre rouge que je décrirai plus loin.

Lorsqu'on chauffe le soufre seulement à 160 ou 170 degrés avant de le refroidir brusquement, il ne devient pas rouge-brun. Il se forme simplement dans ces conditions une petite quantité de soufre jaune insoluble.

Le soufre trempé se distingue du soufre ordinaire non-seulement par sa couleur, mais encore par cette circonstance qu'à l'état liquide il possède à toutes les températures, même près du point où il se solidifie, une teinte d'un rouge vineux. Le soufre ordinaire, lorsqu'il passe de l'état pâteux

à l'état liquide, prend en même temps une teinte jaune-rougeâtre claire, qu'il conserve jusqu'au moment où il se solidifie.

Lorsqu'on traite le soufre trempé par du sulfure de carbone, on obtient une solution rouge. Cette solution est d'autant moins foncée que le refroidissement du soufre après la dernière fusion a été plus subit. Elle est colorée en rouge intense lorsque ce refroidissement a eu lieu lentement. Par l'évaporation, cette solution rouge donne d'abord des cristaux octaédriques; les premiers sont jaunes, mais ceux qui se déposent ensuite sont de plus en plus rouges; finalement il reste une masse épaisse, visqueuse, d'un rouge intense, dont on ne peut plus séparer de cristaux.

Tels sont les faits qui sont connus sur cette matière.

Soufre noir. — Lorsqu'on épuise, à plusieurs reprises, le soufre trempé par du sulfure de carbone, on obtient des solutions de plus en plus claires, et finalement il reste un résidu insoluble qui forme rarement plus du tiers de la masse primitive. Ce résidu se transforme généralement en une poudre, brunâtre tant qu'elle renferme du sulfure de carbonne, presque jaune après la dessiccation. C'est un mélange de soufre jaune insoluble et de soufre noir.

Inaltérable à la température ordinaire, cette poudre se prend à 100 degrés en une masse d'un brun foncé. Après le refroidissement, le sulfure de carbone la dissout en partie, en se colorant faiblement en rouge. Si l'on dessèche le résidu insoluble et qu'on le maintienne de nouveau à 100 degrés pendant quelque temps, une nouvelle portion devient soluble dans le sulfure de carbone, et le résidu prend une couleur de plus en plus foncée, de manière à devenir brun-chocolat après la dessiccation. Il renferme maintenant beaucoup de soufre noir et peu de soufre jaune.

Il faut se garder de maintenir ce mélange pendant trop longtemps à 100 degrés; car le soufre noir lui-même se transformerait peu à peu en soufre soluble, quoique plus

lentement que le soufre jaune insoluble. Par cette raison il convient de l'enlever du bain-marie dès qu'il s'agglomère en masse, et de le traiter par le sulfure de carbone après le refroidissement. S'il restait des morceaux compactes après ce traitement, il faudrait les pulvériser, chauffer la poudre à 100 degrés, et l'épuiser de nouveau. On répète cette opération jusqu'à ce que la couleur du résidu ne se fonce plus davantage.

Lorsque la poudre ainsi obtenue est chauffée à 300 degrés (1) et que la masse fondue est refroidie brusquement, elle prend après le refroidissement une couleur tout à fait noire et une consistance molle et comme visqueuse; dans cet état on peut la tirer en fils très-fins. Au bout de quelques jours elle durcit, et présente une cassure vitreuse et une texture complétement amorphe.

Comme il est impossible de soumettre la masse tout entière à un refroidissement brusque, quelques parties en prennent toujours une teinte brun foncé au lieu d'une couleur noire. Lorsqu'on conserve ce produit, les parties noires demeurent sans altération, mais les parties brunes prennent peu à peu une teinte plus claire. Il suffit de chauffer le soufre ainsi altéré à 300 degrés et de le refroidir rapidement pour l'obtenir complétement noir. Mais après ce traitement il s'altère plus facilement qu'auparavant; car à chaque fusion du soufre noir il se forme un peu de soufre jaune, et le soufre noir s'altère d'autant plus facilement qu'il renferme plus de soufre jaune.

A l'état de pureté, le soufre noir est insoluble dans le sulfure de carbone. A peine soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et dans l'essence de térébenthine, il se dissout un peu mieux dans le chloroforme. Il fond à une température très-rapprochée du point de fusion du soufre ordinaire. De

(1) Pour atteindre sûrement cette température il convient d'opérer dans un bain d'alliage.

180 à 200 degrés il s'épaissit; on peut le faire bouillir sans que sa couleur change. Par la distillation il donne du soufre jaune ordinaire. Dans cette opération il reste ordinairement un résidu assez notable, formé par toutes les impuretés que renfermait le soufre jaune employé pour la préparation du soufre noir. Au reste, on peut préparer avec du soufre rouge du soufre noir entièrement exempt de ces impuretés.

Lorsqu'on chauffe le soufre noir seulement à 140 ou 160 degrés, et qu'on le maintient pendant quelque temps à cette température, il ne reste pas mou après le refroidissement brusque, mais il durcit rapidement en formant une masse cristalline d'un brun rouge et soluble dans le sulfure de carbone. Cette solution est d'un rouge intense.

Ces propriétés du soufre noir prouvent suffisamment qu'il ne doit pas sa couleur à un mélange de charbon. On s'est assuré d'ailleurs que lorsqu'il a été préparé avec du soufre rouge, il se transforme par l'action du chlore en chlorure de soufre, sans laisser de résidu.

Le soufre noir ne paraît se former qu'à la suite de refroidissements successifs et brusques du soufre jaune.

Il est probable qu'il se forme à une température déterminée, et que, s'il était possible de porter brusquement chaque molécule de soufre de cette température à celle de l'eau froide, toute la masse se transformerait en soufre noir. Mais on comprend facilement qu'il soit impossible de réaliser ces conditions.

Pour étudier l'influence des trempes répétées, on a fait les expériences suivantes. Une certaine quantité de soufre ordinaire a été chauffée pendant huit heures à la température de 300 degrés, et soumise ensuite à un refroidissement brusque. La masse froide avait la couleur du soufre ordinaire, avec une teinte tirant un peu sur le vert.

Comparativement, la même quantité de soufre a été chauffée, pendant huit heures, dix fois à 300 degrés, et

refroidie brusquement après chaque fusion. Par l'effet de ces dix trempes, le soufre a pris une teinte d'un brun intense. Traité par le sulfure de carbone, il s'y est dissous partiellement en le colorant en rouge, et a laissé un résidu renfermant du soufre noir. Au contraire, le soufre chauffé sans interruption pendant huit heures a donné, avec le sulfure de carbone, une solution jaune, et a laissé un résidu d'un jaune pur.

On s'est assuré d'ailleurs que le soufre, chauffé dix fois à 300 degrés et soumis chaque fois à un refroidissement lent, ne donne qu'une quantité insignifiante de soufre noir. Le refroidissement brusque est donc une des conditions nécessaires à la formation de cette substance. Le soufre noir devient électrique par le frottement comme le soufre jaune.

Soufre rouge. — Le soufre noir, maintenu pendant quelque temps à 130 degrés, devient soluble dans le sulfure de carbone; cette solution, rouge intense, se comporte comme celle que l'on obtient avec le soufre trempé et dont il a été question plus haut. Lorsqu'on l'évapore, elle laisse déposer d'abord des cristaux jaunes octaédriques, et il reste une eau mère rouge. Par une évaporation lente, celle-ci fournit des cristaux de plus en plus rouges, et finit par devenir épaisse et visqueuse. Abandonnée à elle-même dans cet état, elle durcit peu à peu et forme une masse rouge et compacte. Pour obtenir ce soufre rouge d'une belle couleur, il faut le diviser en petits fragments avant qu'il se soit complétement solidifié. Quand on néglige d'observer cette précaution, la solidification dure très-longtemps, et la couleur du soufre obtenu est moins belle et tire davantage sur l'orangé. Bien préparé, le soufre rouge doit présenter la teinte de la cochenille ou de la brique rouge, et constitue une masse poreuse formée par l'agglomération de grains amorphes. Lorsqu'il s'est solidifié complétement, le soufre rouge ne se dissout plus dans le sulfure de carbone. Il est à peu près insoluble dans l'alcool, l'éther, la benzine,

l'essence de térébenthine, et se dissout à peine dans le chloroforme. Il ne se dissout pas mieux dans ces véhicules à la faveur du soufre jaune qu'on y ajoute. Mais, par la fusion, il devient soluble en partie. Cela tient à ce qu'il se transforme partiellement en soufre jaune, et que le soufre rouge se trouve dans le mélange après le refroidissement, dans un état de division intime qui favorise sa solution. C'est dans ces conditions seulement que le soufre jaune détermine et favorise la solution du soufre rouge.

Le soufre rouge étant par lui-même insoluble, on peut dire que toutes les solutions de soufre rouge renferment du soufre jaune. Lorsque de pareilles solutions contiennent beaucoup de soufre jaune et peu de soufre rouge, elles fournissent, par l'évaporation, des cristaux qui paraissent rouges, et qui cependant sont solubles dans le sulfure de carbone. Ce sont simplement des cristaux de soufre jaune qui doivent leur couleur à un peu d'eau mère qu'ils retiennent. Si, au contraire, la solution renferme beaucoup de soufre rouge et peu de soufre jaune, les cristaux qu'elle fournit se dissolvent en laissant un résidu de soufre rouge. Seulement ce soufre n'est pas si rouge que celui que l'on obtient après avoir séparé par voie de cristallisation tout le soufre jaune. Il est plutôt jaune-orangé et quelquefois jaune. Cette couleur tient sans doute à son état de division. On peut d'ailleurs le distinguer facilement du soufre jaune insoluble en le fondant de 110 à 130 degrés. Après le refroidissement, on obtient une masse rouge qui, fondue à 300 degrés et refroidie brusquement, se transforme en soufre noir.

Le soufre rouge insoluble peut être conservé sans altération pendant plusieurs mois. Lorsqu'il renferme beaucoup de soufre jaune, il jaunit lui-même au bout de quelque temps. Ses solutions, lorsqu'elles sont d'un rouge intense, éprouvent peu à peu le même changement.

Une solution concentrée de soufre rouge renfermant un peu de soufre jaune donne, par l'évaporation, des cristaux

prismatiques, comme MM. Pasteur et Deville l'ont déjà observé. Les cristaux sont d'abord rouges, et deviennent peu à peu jaunes et transparents. J'ai remarqué qu'ils ne se redissolvent que partiellement dans le sulfure de carbone, et que le résidu jaune, qui conserve souvent la forme prismatique, se comporte en réalité comme du soufre rouge. Comme celui-ci est complétement amorphe, on doit penser que la forme prismatique appartient au soufre jaune soluble que ces cristaux renferment à l'état de mélange. M. Deville (1) a montré, en effet, que le soufre jaune peut affecter cette forme à la température ordinaire lorsqu'il cristallise de certaines solutions. Il paraîtrait qu'il ne se sépare sous forme de prismes de sa solution dans le sulfure de carbone que dans le cas où ce véhicule renferme en même temps du soufre rouge. Ce fait n'est pas sans analogues dans la science. On sait que dans la cristallisation de l'alun certaines faces se développent de préférence selon que la solution est acide ou basique. Il en résulte que les conditions de cristallisation peuvent être modifiées par l'intervention d'un corps étranger; et il n'est pas impossible que, dans certains cas, ces modifications soient assez profondes pour déterminer un changement de système. On comprend qu'il puisse en être ainsi pour le soufre, qui passe si facilement d'un système dans un autre.

Lorsqu'on expose le soufre rouge pendant longtemps à la température de 100 degrés, il se transforme en soufre jaune soluble. Quand on le fond à une température comprise entre 110 et 130 degrés, et qu'on le refroidit brusquement, on obtient une masse rouge dont la surface possède une texture cristalline. Cette masse se dissout partiellement dans le sulfure de carbone, mais la plus grande portion est insoluble. Chauffé à une température comprise entre 130 et

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XXXIV, page 534.

150 degrés, il devient soluble dans le sulfure de carbone, et forme une solution rouge.

Lorsqu'on le chauffe à 300 degrés, et qu'on le refroidit brusquement, on obtient du soûfre noir.

Par la sublimation, le soufre rouge se transforme, comme le soufre noir, en soufre jaune, sans laisser de résidu. Cette circonstance explique pourquoi on obtient de si petites quantités de ces deux modifications du soufre lorsqu'on les prépare par les procédés qui ont été indiqués.

Le soufre noir diffère tellement par son aspect et par ses proportions du soufre rouge, qu'il est impossible de les confondre l'un avec l'autre et de ne pas les envisager comme deux modifications parfaitement distinctes. Il en est de même du soufre rouge soluble et du soufre rouge insoluble, qui diffèrent autant l'un de l'autre que la silice soluble diffère de la silice insoluble.

En résumé, les faits connus aujourd'hui autorisent à admettre les modifications suivantes du soufre :

1. Soufre jaune prismatique.
2. Soufre jaune octaédrique.
3. Soufre jaune insoluble.
4. Soufre rouge insoluble.
5. Soufre rouge soluble.
6. Soufre noir.

Le soufre trempé, c'est-à-dire le soufre souvent fondu et brusquement refroidi après chaque fusion, renferme quatre de ces modifications, savoir : du soufre jaune soluble, du soufre jaune insoluble, du soufre noir et du soufre rouge soluble.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur la propagation de l'Électricité dans les plaques métalliques; par M. G. Quincke (1).

M. Quincke s'est proposé de vérifier par l'expérience la théorie de la propagation de l'électricité dans les plaques métalliques donnée par M. Kirchhoff, dont il a été publié un extrait dans le tome XL de la 3e série de ces *Annales*. M. Kirchhoff n'avait étudié par l'expérience que le cas d'une plaque circulaire communiquant par deux points de sa circonférence avec les rhéophores d'une pile. M. Quincke a examiné deux autres cas un peu moins simples, et a trouvé, comme M. Kirchhoff, un accord très-satisfaisant entre l'expérience et la théorie.

Le premier cas étudié par M. Quincke est celui d'une plaque carrée dans laquelle l'électricité arrive par un des sommets et par un point pris sur la diagonale qui passe par ce sommet. Si la distance de ce deuxième point au sommet considéré est peu considérable par rapport aux dimensions de la plaque, on peut assimiler la plaque à une plaque indéfinie, limitée seulement par deux droites indéfinies OP et OQ qui se coupent à angle droit, et l'analyse peut déterminer la forme des lignes que M. Kirchhoff a appelées, dans son Mémoire, *lignes d'égale tension* (2). Si l'on désigne par r les distances d'un point quelconque de la

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome XCVII, page 382, mars 1856.

(2) D'après les considérations développées par M. Kirchhoff dans un Mémoire subséquent, ces lignes jouissent de la propriété que le potentiel de l'électricité libre a la même valeur en tous leurs points (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLI, page 496).

plaque au sommet O où arrive l'un des rhéophores, par r' sa distance au point O′ où arrive le deuxième rhéophore, par r'_1, r'_2, r'_3 ses distances à trois points que l'on peut regarder comme les trois images que donneraient du point O′ deux miroirs rectangulaires qui auraient pour traces sur la figure les lignes OP et OQ, on a pour équation des lignes d'égale tension

$$\frac{r' r'_1 r'_2 r'_3}{r^4} = \text{constante.}$$

La forme de ces lignes est indiquée dans la *fig.* 1, *Pl. I*, par les courbes pleines marquées de chiffres romains. Les courbes marquées de chiffres arabes sont les normales aux courbes précédentes, c'est-à-dire les lignes de propagation de l'électricité.

Pour vérifier expérimentalement ces conséquences de la théorie, M. Quincke s'est servi d'une plaque carrée en plomb d'environ 65 centimètres de côté, sur laquelle étaient tracés deux systèmes de droites parallèles aux côtés OP et OQ distantes entre elles de 27 millimètres (un pouce). Au point O et au point O′ étaient soudées les extrémités coniques de deux gros fils métalliques. On plaçait successivement une extrémité du fil d'un galvanomètre aux divers points où la diagonale OO′ rencontrait les sommets des mailles du réseau rectangulaire tracé sur la plaque, et on donnait à l'autre extrémité du galvanomètre une série de positions telles, que l'aiguille galvanométrique ne fût pas déviée. On a pu ainsi construire par points plusieurs courbes d'égale tension, et leur forme a été exactement celle que la théorie avait indiquée. Les courbes données par l'expérience sont représentées sur la figure par des lignes ponctuées. On a donné dans ces expériences une forme particulière aux extrémités du galvanomètre; on s'est servi de deux petites plaques de plomb supportées chacune par deux tiges de verre et une tige métallique. Les fils du galvanomètre se fixaient à des vis supportées par les plaques de plomb, et communiquaient ainsi avec les tiges métalliques, de façon qu'il n'y

avait qu'à placer sur la grande plaque des expériences ces sortes de trépieds pour mettre en rapport cette plaque avec le galvanomètre. En prenant à la main les tiges de verre, on pouvait à volonté déplacer les points de contact sans échauffer les parties métalliques de l'appareil, et par conséquent sans exciter de courants thermo-électriques.

Le deuxième cas étudié par M. Quincke est celui d'une plaque hétérogène, composée d'une plaque semi-circulaire de plomb et d'une plaque semi-circulaire de cuivre, soudées ensemble suivant leur diamètre commun, les rhéophores de la pile communiquant avec deux points de la circonférence de la même plaque semi-circulaire situés à égale distance de la ligne de soudure. Il s'est servi d'une plaque circulaire d'environ 25 centimètres de diamètre mi-partie de plomb et de cuivre, sur laquelle étaient tracés deux systèmes de lignes parallèles et perpendiculaires au diamètre de soudure, distantes entre elles de $13^{mm},5$ (un demi-pouce). L'électricité arrivait par deux points E et E′ pris sur la plaque de plomb. En appelant r_1 et r'_1 les distances d'un point de la plaque de plomb aux points E et E′, par ρ_1 et ρ'_1 les distances de ce même point à deux points de la circonférence de la plaque de cuivre symétriques de E et de E′, par k_1 la conductibilité du plomb et par k_2 celle du cuivre, par δ_1 l'épaisseur du plomb et par δ_2 celle du cuivre, la théorie assigne l'équation suivante aux lignes d'égale tension de la plaque de plomb :

$$\log \frac{r_1'}{r_1} + \frac{k_1\delta_1 - k_2\delta_2}{k_1\delta_1 + k_2\delta_2} \log \frac{\rho'}{\rho_1'} = \text{constante.}$$

Sur la plaque de cuivre l'équation des lignes d'égale tension est beaucoup plus simple. En appelant r_2 et r'_2 les distances d'un point de cette plaque aux points E et E′, on trouve

$$\frac{r_2}{r_2'} = \text{constante},$$

équation qui représente une série de cercles. On a tracé ces

diverses lignes sur la *fig.* 2, *Pl. I*, où elles sont représentées par des traits pleins et marquées de chiffres romains. Les autres lignes pleines sont les lignes de propagation de l'électricité. Les lignes ponctuées sont les lignes d'égale tension données par l'expérience.

L'expérience a été encore complétement d'accord avec la théorie. Au lieu de déterminer la fractiou $\frac{k_1\delta_1 - k_2\delta_2}{k_1\delta_1 + k_2\delta_2}$ au moyen des valeurs fort incertaines de la conductibilité du plomb et ducuivre qu'il aurait pu emprunter à d'autres auteurs, M. Quincke a calculé la valeur de cette fraction d'après l'ensemble des expériences, et il en a déduit le rapport des conductibilités du plomb et du cuivre qu'il avait employés dans ses recherches. Ce rapport a été celui de 12,47 à 100.

Note sur la diathermanéité du Verre à diverses températures ; par M. Wilhelmy (1).

Des considérations théoriques, qu'il est inutile d'indiquer ici, ont conduit M. Wilhelmy à supposer que la diathermanéité du verre chauffé devait différer de celle du verre froid. Cette hypothèse, qu'il était d'ailleurs naturel de faire en dehors de toute idée théorique quelconque, a été confirmée par l'expérience. M. Wilhelmy s'est servi d'un appareil de Melloni construit par M. Ruhmkorff et d'une plaque de verre de $6^{mm},8$ d'épaisseur. Cette plaque était chauffée dans une étuve à air chaud et maintenue à une température constante environ pendant un quart d'heure avant le commencement de l'expérience. On la portait dans l'appareil, et on déterminait successivement : 1° l'effet du rayonnement de la plaque échauffée vers la pile ; 2° l'effet

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome LXXXV, page 217, année 1852.

simultané du rayonnement de la plaque et de la chaleur d'une lampe d'Argand transmise à travers la plaque ; 3° l'effet direct du rayonnement de la lampe d'Argand. La mesure de ces effets était d'ailleurs donnée par les impulsions initiales de l'aiguille galvanométrique, convenablement réduites au moyen d'une table déterminée par des expériences préliminaires.

M. Wilhelmy exprime de la manière suivante le résultat de son travail :

Une plaque de verre de $6^{mm},8$ d'épaisseur, qui à la température ordinaire transmet $\frac{635}{1000}$ de la chaleur rayonnée par une lampe d'Argand, en transmet $\frac{672}{1000}$ à la température de 100 degrés, et $\frac{722}{1000}$ à la température de 200 degrés.

JOURS DU MOIS.	9 HEURES DU MAT. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	MIDI. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	3 HEURES DU SOIR. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	6 HEURES DU SOIR. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	9 HEURES DU SOIR. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	MINUIT. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	THERMOM. Maxima.	Minima.	ÉTAT DU CIEL À MIDI.	VENTS À MIDI.
1	770,42	2,7	2,4	769,88	5,8	5,0	769,88	8,8	8,3	769,63	6,9	6,8	769,58	6,9	6,7	769,33	6,3	6,0	9,2	0,5	Beau	N O ass. fo.
2	769,36	4,9	»	768,51	5,7	»	767,62	7,1	»	768,08	6,5	6,4	768,51	6,4	5,8	768,45	6,4	5,7	7,2	4,7	Couvert	N fort
3	768,81	4,6	4,4	768,78	5,4	5,0	768,44	5,5	5,0	769,16	4,4	»	769,88	4,0	3,6	769,60	3,6	3,4	6,1	3,4	Très-nuageux	N.O. fort.
4	769,75	3,5	3,1	769,49	4,8	4,4	768,64	5,2	4,9	768,39	3,5	3,4	768,11	2,6	2,4	767,32	1,6	»	5,8	3,3	Nuageux; soleil	N. faible.
5	764,75	1,0	0,8	763,73	2,0	1,4	761,68	2,9	2,4	761,21	2,4	2,1	760,94	1,6	2,0	760,51	1,9	2,2	3,4	0,6	Couvert	N.E. faible
6	759,68	2,3	2,1	759,36	6,1	5,9	758,50	6,8	6,2	758,71	5,5	5,1	759,40	4,7	4,3	759,82	4,1	3,7	7,0	—0,3	Couvert; nimbus	N. faible.
7	761,48	2,6	»	764,77	5,4	»	761,60	6,6	»	762,68	5,0	»	763,85	2,0	»	764,44	0,0	»	7,0	0,7	Très-beau	N.E. tr.-fo.
8	765,29	0,8	»	764,95	5,4	»	763,96	7,4	»	764,08	6,7	»	764,31	3,6	»	764,39	2,8	»	7,7	—2,1	Très-beau	N.E. faible
9	763,45	4,6	»	762,66	5,5	»	761,33	6,5	»	761,59	6,0	»	760,79	6,0	»	760,97	5,7	»	6,6	2,2	Couvert	E.N.E. faib.
10	760,64	5,0	»	759,86	7,6	»	758,93	7,8	»	758,77	7,5	»	759,02	5,6	»	758,45	1,6	»	7,8	2,2	Couvert	N.N O. faib.
11	757,34	6,1	»	755,60	8,0	»	753,72	9,3	»	753,16	8,2	»	752,93	4,9	»	752,12	2,2	»	9,6	0,6	Beau; qq pet. cumulus	E.N.E.as.f.
12	752,28	3,4	»	752,03	7,1	»	751,94	7,8	»	751,86	7,2	»	752,63	3,6	»	752,44	2,2	»	7,9	0,4	Couvert	N.E.fort.
13	751,96	—0,2	»	752,08	—0,2	»	751 83	0,4	»	752,36	1,0	»	753,17	1,5	»	753,97	2,6	»	2,8	—0,5	Couvert, neige	N.E. fort.
14	755,60	1,5	»	755,62	4,2	»	756,05	3,8	»	1756,64	3,4	»	757,79	3,0	»	757,86	1,8	»	4,8	0,1	Couvert	E. ass fort
15	758,22	2,4	»	758,57	4,9	»	758,06	6,4	»	758,75	6,2	»	758,37	4,3	»	758,09	2,8	»	7,1	0,9	Couvert	N.E. faib.
16	757,59	4,4	»	2757,16	10,2	»	3756,22	11,9	»	756,77	10,7	»	756,81	9,4	»	756,44	6,6	»	12,4	—0,2	Couvert	E.S.E. faib
17	756,09	5,4	»	755,99	7,4	»	755,57	8,1	»	755,83	9,0	»	»	»	»	»	»	»	(A)	0,4	Couvert; brouillard	E.S.E.tr.-fa
18	754,15	10,7	»	753,49	10,8	»	752,88	10,3	»	753,15	10,0	»	753,45	10,0	»	753,31	10,2	»	(B)	11,4	Couvert; pluie	S.S.E. as.fa
19	752,65	9,0	»	752,53	10,5	»	752,21	10,3	»	4752,68	9,8	»	5753,65	9,8	»	753,89	8,7	»	10,9	8,4	Couvert	S.E. faible
20	755,65	7,6	»	755,67	9,3	»	755,90	9,3	»	756,17	7,8	»	756,52	7,2	»	756,51	6,0	»	10,1	7,0	Couvert	N.N.O. faib
21	756,36	6,8	»	756,16	10,8	»	756,20	8,8	»	756,78	7,6	»	757,56	6,6	»	757,92	5,2	»	11,5	4,7	Couv.; nimbus; tr.-n.	O.S.O.faib.
22	759,82	4,6	»	760,14	7,2	»	759,51	10,0	»	759,66	9,2	»	760,14	8,1	»	760,63	6,7	»	10,4	4,2	Couvert	O.N.O. faib
23	761,06	»	5,6	761,06	8,2	8,2	760,15	8,7	8,5	760,51	6,8	6,6	760,84	5,6	5,7	761,02	4,6	4,6	9,2	4,7	Eclaircies; cumulus	N.E. faible
24	759,71	5,4	5,2	758,56	9,1	9,2	757,26	11,5	11,7	756,45	10,9	10,8	755,39	8,6	9,1	754,84	5,9	6,3	11,7	1,8	Très-beau	E. as. fort.
25	751,81	8,4	8,1	750,68	13,9	13,8	749,84	15,2	14,6	750,07	12,4	12,0	750,30	9,7	9,1	750,37	7,6	7,3	15,6	4,3	Très-beau	E. faible.
26	»	»	»	750,12	12,1	12,4	749,19	14,5	14,6	749,00	13,7	13,6	749,70	11,1	11,0	750,13	8,0	8,4	14,7	6,6	Nuages; vapeurs	N.N.E. fort.
27	751,00	4,7	4,6	750,40	9,2	9,8	749,29	12,7	13,1	749,63	11,9	12,4	749,54	9,2	9,3	750,73	5,1	5,6	13,1	3,1	Nuageux	E. ass. fort
28	751,34	5,6	5,9	751,10	10,5	10,6	750,72	11,4	11,6	752,12	7,8	8,1	753,84	4,2	4,5	754,63	2,4	2,7	12,2	1,1	Beau	N.N.E. fort
29	758,13	4,4	»	758,34	6,8	»	757,72	9,2	9,5	758,82	7,6	»	760,43	3,2	»	760,60	2,2	2,8	11,6	0,8	Beau	E. fort.
30	761,80	4,6	»	761,47	8,8	»	760,96	10,7	»	761,13	10,2	»	761,38	6,8	7,0	761,86	4,3	4,6	10,7	—0,5	Beau	E fort.
31	761,92	5,7	6,2	760,98	11,7	12,4	759,65	13,5	13,1	759,07	12,0	12,1	758,92	8,8	9,2	758,15	4,2	4,6	13,7	—1,1	Beau; ciel vaporeux	E.S.E. faib.

(1) Observation faite à 6 h. 15m. (2) Observation faite à midi 15m. (3) Observation faite à 3 h. 45m. (4) Observation faite à 6 h. 15m. (5) Observation faite à 9 h. 30m.

(A) Il n'y a pas eu de maximum. (B) Il n'y a pas eu de minimum.

Quantité de pluie en millimètres tombée pendant le mois : Cour, 34mm,55; terrasse, 31mm,39.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LA PEINTURE A L'HUILE;

PAR M. E. CHEVREUL.

Premier Mémoire, lu à l'Académie des Sciences dans la séance du 8 juin 1850.

INTRODUCTION.

1. Lorsque je me trouvai chargé de faire un Rapport sur la peinture au blanc de zinc, j'éprouvai, je l'avoue, un grand embarras; car la première condition à remplir était de savoir ce qu'est la peinture à l'huile. Or, je l'ignorais absolument. Pour sortir de mon ignorance, j'entrepris la longue série d'expériences que je viens soumettre aujourd'hui à l'Académie, avant le Rapport dont une Commission a été chargée.

Mes recherches, trop nombreuses pour être contenues dans un seul Mémoire, en composent deux : le premier, renfermant les expériences qui me paraissent constituer la base de l'art du peintre en bâtiment, est l'objet de la communication de ce jour; le second renfermera les considérations générales qui me paraissent les conséquences des faits que je vais exposer aujourd'hui.

2. La peinture à l'huile, telle qu'elle est employée dans les bâtiments, se compose essentiellement de trois matières, sans parler, bien entendu, des corps colorés.

1°. De *blanc;* soit la céruse, soit l'oxyde de zinc par le feu;

2°. D'*un liquide huileux;* soit uniquement l'huile de lin, soit l'huile d'œillette, qui, à Paris notamment, est employée à réduire le blanc en pâte molle, pâte à laquelle on ajoute ensuite des proportions variables d'huile de lin et d'essence de térébenthine;

3°. D'*un corps appelé* SICCATIF; soit de l'huile de lin

lithargirée, soit de l'huile de lin manganésée, soit enfin de la litharge en poudre pour les premières couches et les tons foncés. On emploie quelquefois, au lieu de litharge, et pour les tons clairs seulement, l'acétate de plomb broyé à l'huile.

3. La peinture doit au *siccatif* la propriété de sécher bien plus vite qu'elle ne le ferait sans lui; et il est jugé indispensable par les peintres en bâtiments dans tous les cas où la couche de peinture qu'ils ont appliquée sur du bois, de la pierre, un métal, ne serait pas complétement sèche quarante-huit heures, ou soixante-douze heures au plus, après l'application.

4. La première question qui se présentait était de savoir ce qui se passe dans la dessiccation de la peinture.

CHAPITRE Ier.

En quoi consiste ce qu'on appelle la dessiccation de la peinture.

5. Les expériences que je vais rapporter démontrent que la peinture *sèche* en absorbant de l'oxygène, de sorte qu'une planche de bois de chêne qu'on vient de peindre sèche plus vite dans une cloche remplie d'oxygène qu'elle ne l'eût fait dans l'air atmosphérique; elles démontrent, en outre, qu'elle n'aurait pu sécher dans une cloche remplie d'acide carbonique.

6. Voici les détails d'expériences comparatives qui ne laissent aucun doute sur l'opinion que j'émets.

Le 17 novembre, à 1 heure, on a peint quatre planchettes de chêne.
- Une face à la céruse préparée à l'huile de lin pure.
- L'autre face au blanc de zinc préparé à l'huile de lin pure.

Une planchette a été abandonnée à l'air libre (n° 1).

Une planchette a été plongée dans un flacon de verre de 2 litres qu'on a fermé (n° 2).

Une planchette a été plongée dans un flacon de verre de

2 litres, dans lequel on avait dirigé un courant de gaz oxygène sec, de manière à en expulser tout l'air. La planchette une fois introduite dans le flacon, on y avait dirigé un nouveau courant d'oxygène (n° 3).

Une planchette a été plongée dans un flacon de verre de 2 litres, dans lequel on avait dirigé un courant de gaz acide carbonique sec, de manière à en expulser l'air. La planchette une fois introduite, on avait dirigé un nouveau courant d'acide carbonique (n° 4).

	Le 18 nov., à 1 heure (après 24 h.).	Le 20 nov., à 1 h. (après 72 h.).
Air libre, n° 1.	La céruse de la planchette était presque sèche	Parfaitement sèche.
	Le blanc de zinc était pris, mais non pas sec	Parfaitement sec.
Air limité, n° 2.	La céruse de la planchette était presque sèche	Parfaitement sèche.
	Le blanc de zinc était pris, mais non pas sec	Parfaitement sec.
Gaz oxygène, n° 3.	La céruse de la planchette était parfaitement sèche.	
	Le blanc de zinc était parfaitement sec.	
Gaz acide carbonique, n° 4.	La céruse de la planchette	Presque prise, mais sans adhérence au bois.
	Le blanc de zinc	Absolument frais.

Il faut remarquer qu'après vingt-quatre heures le blanc de zinc, qui n'était pas sec dans l'air, l'était parfaitement dans le gaz oxygène, et que la céruse et le blanc de zinc des n°s 1, 2 et 3, qui étaient parfaitement secs après soixante-douze heures, adhéraient fortement au bois; tandis que la céruse du n° 4 s'enlevait entièrement par le frottement du doigt, et que le blanc de zinc s'attachait au doigt comme une peinture fraîche.

7. Les expériences que je viens de rapporter expliquent comment on peut garder longtemps la peinture à l'huile dans de l'eau sans qu'elle sèche, si elle reste en repos, et

qu'on ne brise pas la pellicule qui se forme à la surface de la peinture submergée.

8. On voit combien l'expression de *sécher* est impropre, puisque la peinture, loin de perdre quelque chose, absorbe de l'oxygène, tandis que l'expression de sécher signifie qu'un corps humecté d'un liquide perd ce liquide par évaporation.

9. Enfin, toutes choses égales d'ailleurs, la peinture sèche plus vite à la température de 25 à 28 degrés, qu'à celle de 15 ou 18 degrés.

C'est ce qui explique pourquoi, dans la pratique, la proportion du siccatif varie avec la température. Ainsi, en hiver, on ajoute à l'huile de lin qui sert à délayer le blanc réduit en pâte, de 3 à 9 et même 10 de siccatif pour 100, tandis qu'en été on se borne à $\frac{1}{2}$, 1 $\frac{1}{2}$, 2 pour 100, si toutefois on ne le supprime pas absolument, notamment pour la dernière couche.

10. Voulant savoir l'augmentation de poids que de la peinture éprouverait par son exposition à l'air, j'étendis, dans une capsule de verre pesant 38^{gr},630, une couche de peinture à l'huile pesant 2^{gr},683. Je l'exposai à l'air, et la pesai à différents intervalles de temps.

				gr	
Le 17	nov. à...	2 h.	le poids était de	2,683	100,00
	»	4 h.	le poids était augmenté de	0,006	0,22
Le 19	»	10 h.	»	0,045	1,67
	»	1 h.	»	0,048	1,79
	»	4 h.	»	0,050	1,86
Le 20	»	10 h.	»	0,054	2,01
	»	2 h.	»	0,060	2,23
Le 22	»	11 h.	»	0,067	2,49
Le 23	»	4 h.	»	0,068	2,53
Le 26	»	4 h.	»	0,0682	2,54
Le 27	»	4 h.	»	0,0685	2,55
Le 28	»	4 h.	»	0,0685	2,55
Le 29	»	4 h.	»	0,0685	2,55

La peinture n'augmentant plus, je m'aperçus, au moyen d'une spatule de platine, que les parties épaisses de la

couche étaient molles; en conséquence, je grattai la peinture pour qu'elle présentât le plus de surface possible à l'air.

Le	2 décembre, à 4 heures,	le poids était de	kr 0,0705	2,62
Le	3 »	»	0,0705	2,62
Le	5 »	»	0,0725	2,70
Le	9 »	»	0,0745	2,77
Le	10 »	»	0,0765	2,85
Le	13 »	»	0,0765	2,85

11. Tout le monde sait que l'huile de lin absorbe l'oxygène. J'ai voulu savoir si cette propriété est augmentée lorsqu'on la mêle avec de l'huile de lin manganésée; en conséquence, j'ai introduit dans des cloches graduées en centimètres cubes,

Le 6 juillet, à 2 h.	cc 1,6 d'huile de lin. 8,0 d'air atmosphérique	cc 1,25 d'huile de lin. 0,35 d'huile de lin manganésée. 8,00 d'air atmosphérique.
Le 10 juillet, à 2 heures, l'absorption était de.....	$0^{cc},15$	L'absorption était de.... $1^{cc},6$
Le 12 juillet.....	$0^{cc},15$	L'absorption était de.... $1^{cc},6$

Je me suis assuré que le résidu de la seconde cloche était de l'azote pur, car il n'agissait pas sur le phosphore fondu. Ainsi, le mélange d'huile de lin et d'huile manganésée avait agi comme matière eudiométrique en faisant l'analyse de l'air, et le pouvoir absorbant de l'huile pure à l'huile mélangée avait été pour 100 volumes de liquide huileux :: 9,4 : 100.

12. Ces résultats m'ont conduit à l'examen comparatif du pouvoir absorbant de l'huile de lin, de l'huile manganésée, et d'un mélange d'huile de lin et d'huile manganésée, en se servant, cette fois, non d'air atmosphérique, mais de gaz oxygène pur.

Le 10 juill. 1849 à 5 h. du soir.	2 cent. cub. d'huile de lin présentant un cylindre de $0^m,01$ de diamètre furent mis dans une cloche graduée, en contact avec du gaz oxygène.		2 cent cub. d'huile de lin manganésée furent mis dans une cloche graduée, en contact avec du gaz oxygène.	2 c. cub. d'un mélange : { 1,56 huile de lin, 0,44 huile de lin manganésée, } furent mis dans une cloche graduée, en contact avec du gaz oxygène.
L'absorption était après	2 jours.	0,863	"	2,565
	3 jours.	1,181	0,30	3,260
	6 jours.	1,545	1,25	7,347
	7 jours.	1,590	1,65	7,608
	8 jours.	1,681	2,00	8,086
	9 jours.	1,772	3,00	8,956
	10 jours.	1,818	3,25	"
	11 jours.	1,863	3,75	"
	12 jours.	"	"	11,608
	13 jours.	2,000	4,50	12,565
	14 jours.	2,000	4,90	12,869
	15 jours.	"	"	14,695
	16 jours.	2,090	6,25	17,043
	17 jours.	2,118	6,35	18,347
	18 jours.	2,181	6,75	19,739
	19 jours.	"	7,05	"
	20 jours.	2,272	8,75	20,608
	21 jours.	2,318	11,55	"
	22 jours.	2,363	12,15	21,913
	23 jours.	2,363	13,95	22,782
	24 jours.	2,409	"	"
	25 jours.	2,409	18,90	24,826
	27 jours.	2,454	19,50	"
	28 jours.	2,500	20,05	29,000
	29 jours.	2,545	"	"
	30 jours.	2,545	21,45	30,826

13. Le mélange d'huile de lin avec un peu plus de $\frac{1}{4}$ de son volume d'huile de lin manganésée, a donc un pouvoir absorbant bien plus grand que ne l'ont les principes du mélange pris séparément. En effet, si les pouvoirs absorbants restaient après le mélange ce qu'ils sont auparavant, on aurait :

Pour $1^{cc},56$ d'huile de lin pure.....	$1^{cc},985$	d'oxygène absorbé.
$0^{cc},44$ d'huile de lin manganésée.	4,719	»
	6,704	

Eh bien, l'absorption réelle produite par le mélange a été 30,826, c'est-à-dire plus grande de quatre fois et demie, puisque 6,704 : 30,825 :: 1 : 4,59.

N'est-il pas clair que si l'industrie, au lieu d'avoir commencé par chercher à augmenter le pouvoir siccatif de l'huile de lin pure, eût commencé par chercher à augmenter le pouvoir siccatif de l'huile manganésée, on aurait été conduit, en voyant le pouvoir siccatif de celle-ci augmenter par l'addition de l'huile de lin pure, à qualifier cette dernière de *siccatif*?

Je reviendrai sur la théorie de ces faits dans le second Mémoire.

CHAPITRE II.

Les corps ont-ils de l'influence sur la durée de la dessiccation de la peinture qui en couvre la surface?

14. Je commence ce chapitre par l'exposé des faits que j'observai en 1845, époque où j'examinai comparativement des peintures faites à la céruse, au blanc de zinc préparé par M. Mathieu, de Vitry-le-Brûlé, au blanc d'antimoine préparé par M. Rousseau, et à l'arséniate de protoxyde d'étain préparé par M. de Ruolz. Mais avant d'aller plus loin, il faut expliquer le sens des termes dont je me servirai pour définir l'état de l'huile ou celui de la peinture appliquée sur une surface quelconque.

Fraîche veut dire que l'huile ou la peinture s'attache au doigt;

Prise signifie que l'huile ou la peinture ne s'y attache pas, mais qu'elle garde l'empreinte de la peau du doigt;

Sèche veut dire que l'huile ou la peinture ne reçoit plus l'empreinte du doigt; elle paraît tout à fait solide;

Enfin, je compte la durée de la dessiccation par jour composé de vingt-quatre heures.

Toutes les expériences faites en même temps sur une même surface sont comparatives entre elles, et relatives à la nature des huiles, à leur préparation, à leurs proportions quand on les emploie à l'état de mixtion, à la nature de la matière solide qu'on y a incorporée, et enfin à la nature de la surface sur laquelle l'application des huiles ou de la peinture a été faite. Les circonstances atmosphériques étaient les mêmes pour les expériences d'une même série; la seule cause qui ait pu agir d'une manière accidentelle sur les expériences d'une même série, est l'inégalité d'épaisseur de chaque couche; mais j'ai tout lieu de penser, d'après la répétition de mes expériences, que cette cause a eu peu d'influence sur les résultats que j'ai consignés dans ce Mémoire.

18. Le 3 février 1845.	N° 1. Blanc de plomb [céruse] (*).	N° 2. Blanc de plomb de Lille (*).
	Peinture préparée avec :	
	Huile de lin pure. 10gr,0 Blanc de plomb.. 15gr,5	Huile de lin pure..... 10,0 Blanc de plomb de Lille 18,5
Première couche.	Ce mélange avait toutes les qualités désirables pour l'usage auquel il était destiné. Il fut appliqué sur une toile préparée à l'huile de lin + de l'huile de lin rendue siccative par la litharge + du blanc de plomb.	Idem.
Le 7 février.....	Peinture inégalement sèche.	Peinture parfaitem. sèche.
Le 15.....	Parfaitement sèche.	Idem.
Deuxième couche.		
Les deux tiers de la surface de la toile qui avaient reçu une couche le 3 février en reçurent une seconde le 31 mars.		
Le 7 avril.....	2e couche parfaitement sèche	2e couche parfaitement sèche
Troisième couche.		
La moitié de la surface de la toile qui avait reçu deux couches de peinture en reçut une troisième le 2 mai..		
Le 5.....	La 3e couche parfait. sèche.	La 3e couche parfait. sèche.

(*) Deux grammes de blanc de plomb ont été dissous sans résidu par l'acide azotique étendu.

La solution azotique a été soumise à un courant de gaz ammoniac, jusqu'à ce ce que celui-ci rendît la liqueur légèrement alcaline.

Il s'est produit un précipité, qu'on a séparé par la filtration, et qu'on a lavé sur le filtre.

La liqueur et les lavages s'étant troublés, on les a filtrés, et on a fini par obtenir des liqueurs claires qui, évaporées à sec, et le résidu rougi, n'ont laissé qué 0gr,008 de résidu.

Deux grammes de blanc de Lille, traités de la même manière, ont laissé 0,033 de résidu insolule.

La solution précipitée par le gaz ammoniac, puis filtrée à plusieurs reprises, a donné un liquide dont le résidu, fixe au rouge cerise, pesait 0gr,009.

pour le blanc de zinc, ont exigé moins de temps pour sécher qu'il n'en a fallu à la première couche. On verra plus loin l'explication de ce résultat ([20] et [24 A et B]).

17. 14 août 1845.	N° 1. Blanc de plomb de Lille.	N° 2. Sous-carbonate de plomb pur.
On a employé chacune de ces peintures comme celles du tableau précédent (15), sur toile préparée à la céruse.	Peinture préparée avec : Huile de lin non litharg.. 10gr Blanc de Lille..... 24 Meilleure que 2 pour couvrir, mais moins blanche.	Huile de lin non lith.. 10gr,0 Sous-carb. de plomb... 20gr,3
1re *couche*, le 14 août.		
Le 17.....	Parfaitement sèche.	Parfaitement sèche.

14 août 1845.	N° 3. Blanc d'antimoine.	N° 4. Blanc de zinc.	N° 5. Arséniate de protoxyde d'étain.
On a employé chacune de ces peintures comme celles du tableau précédent (15), sur toile préparée à la céruse.	Peint. prép. avec : Huile de lin non lithargirée.... 10gr Blanc d'antim. 36gr Le blanc grenu sous la mollette.	Huile de lin non lithargirée.. 10gr,0 Blanc de zinc. 5gr,5 Il lâche ou s'éclaircit en broyant.	Huile de lin non lithargirée.. 10gr,0 Arsén. d'étain 17gr,8 Grains comme sableux s'empâtant mal et se comportant à la manière du blanc de Meudon.
1re *couche*, le 14 août.			
Le 17.....	Pas prise.	Prise légèrement.	Pas prise.
Le 19.....	Pas prise.	Commence à sécher.	Pas prise.
Le 21.....	Pas prise.	Sèche.	Pas prise.
Le 25.....	Pas prise.	.....	Pas prise.
Le 26.....	Quelq. parties prises.	.....	Pas prise.
Le 27.....	Commence à sécher.	.....	Pas prise
Le 28.....	Sèche, mais terne.	.....	Pas prise.
Le 14 septembre.....	.....	.....	Pas prise.
Le 22.....	.....	.....	Pas prise.
Le 14 octobre.....	.....	.....	Pas prise.
On n'a pas jugé convenable de donner une 2e et une 3e couche.			

18. *Conclusions des expériences dont les résultats sont exposés dans le tableau portant la date du* 14 *août* 1845.

1°. Les résultats sont conformes à ceux du tableau de février pour le blanc plomb, le blanc d'antimoine et le blanc de zinc, sauf que la dessiccation a été plus rapide, à cause de la différence de la température existante entre l'été et l'hiver.

Ainsi, la peinture au blanc d'antimoine n'avait mis que 14 jours à sécher, au lieu de 50 jours;

la peinture au blanc de zinc n'avait mis que 7 jours à sécher, au lieu de 18 jours.

2°. L'arséniate de protoxyde d'étain est absolument impropre à la peinture à l'huile; il semble même empêcher l'huile de sécher plus tôt qu'elle ne le ferait, si elle était absolument pure de toute substance étrangère (67, 68, 69).

19. Voulant savoir les rapports existants entre les propriétés siccatives de l'huile de lin pure, de l'huile de lin pure mêlée au blanc d'antimoine, et de l'huile de lin mêlée au blanc d'antimoine et à un peu d'huile de lin siccative lithargirée, j'ai fait coucher trois zones égales sur *verre* des trois matières précédentes, le 4 janvier 1850.

	I.	II.	III.
Le 4 janvier 1850, à 8 h. du matin, on a étendu sur une plaque de verre.	Huile de lin pure.	Huile de lin pure. ..... 9gr,11 Oxyde d'antimoine. 14gr,50	H. de lin pure. 8gr,85 » lithargirée. 2,00 Oxyde d'antim. 14,50
	1re *couche.*	1re *couche.*	1re *couche.*
Les 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15.	Fraîche.	Fraîche.	Fraîche.
Le 16, à 8 heures du matin.....	Fraîche.	Fraîche.	Commence à prendre.
Le 17.....	Fraîche.	Fraîche.	Prend.
Le 18.....	Fraîche.	Fraîche, moins avancée que I.	Prend.
Le 19.....	Commence à prendre.	Fraîche.	Prend, plus avancée que I.
Le 20.....	Presque sèche.	Fraîche.	Prend, moins avancée que I.
Le 21.....	Sèche. 2e *couche.*	Fraîche.	Presque sèche.
Le 22.....	Fraîche.	Fraîche.	Presque sèche.
Le 23.....	Fraîche.	Fraîche.	Presque sèche.
Le 24.....	Fraîche.	Fraîche.	Sèche. 2e *couche.*
Les 25, 26, 27... .	Fraîche.	Fraîche.	Fraîche.
Le 28.....	Fraîche.	Prise par places.	Commence faiblement à prendre.
Le 29.....	Fraîche.	Prend.	Prend.
Le 30.....	Fraîche.	Sèche. 2e *couche.*	Prend.
Le 31..	Commence à prendre.	Fraîche.	Prise.
Le 1er fév., à 8 h.	Prend.	Fraîche.	Sèche. 3e *couche.*
Le 2.	Prend.	Fraîche.	Presque sèche.
Le 3..... ..	Prend.	Fraîche.	Sèche.
Le 4.....	Prise presque partout.	Commence faiblement à prendre.	
Le 5.....	Sèche par place	Prise.	
Le 6..... .	Presque sèche.	Moins sèche que I.	
Le 7..... .	Sèche. 3e *couche.*	Sèche. 3e *couche.*	
Les 8, 9, 10	Fraîche.	Fraîche.	
Le 11.....	Fraîche, excepté sur les bords.	Commence à prendre.	
Le 12...	Commence à prendre.	Presque prise.	
Le 13	Presque prise.	Prise.	
Le 14	Prise.	Presque sèche.	
Le 15.....	Presque sèche.	Presque sèche.	
Le 16.....	Sèche.	Sèche.	

20. *Conclusions.*

1°. En première couche, l'huile de lin pure sèche plus vite sur le verre que l'huile mêlée à l'oxyde d'antimoine préparé par le feu. Cet oxyde est donc antisiccatif, relativement au verre.

2°. L'huile lithargirée sert de siccatif à l'huile de lin mêlée à l'oxyde d'antimoine, où, en d'autres termes, neutralise la propriété antisiccative de cet oxyde.

	N° I. Huile de lin.	N° II. Huile de lin. Oxyde d'antimoine.	N° III. Huile de lin. Huile lithargirée. Oxyde d'antimoine
1re couche.. .	17 jours.	26 jours.	21 jours.
2e couche....	17	8	9
3e couche....	9	9	2
	43	43	32

3°. S'il est certain que la 2e et la 3e couche séchaient plus rapidement que la 1re, cependant il ne faudrait pas croire que, d'après les expériences précédentes, l'accroissement est uniquement dû à l'influence des couches antérieures sur la couche postérieure. Car le temps ou le contact de l'air a exercé de l'influence sur l'huile n° 1 et sur les mélanges qui avaient été préparés pour les nos 2 et 3, comme nous le verrons, c'est-à-dire que le mélange n° 2, appliqué en première couche sur une surface de verre, aurait employé moins de vingt-six jours à sécher, et plus de huit jours (24, A et B).

21. Plusieurs observations m'ayant conduit à penser que la nature des surfaces sur lesquelles on étend la peinture exerce de l'influence sur sa dessiccation, j'ai fait donner le même jour une première couche d'huiles diversement préparées, et de différentes peintures, sur deux planches de bois de chêne : l'une avait été peinte en brun avec huile de lin, siccatif, céruse, rouge de fer et noir, tandis que l'autre ne l'avait point été. Chaque planche était divisée en onze

zones, et chaque zone était subdivisée en trois parties égales, afin d'apprécier l'effet d'une couche, de deux couches et de trois couches de chaque huile et de chaque peinture. Ainsi, la première couche était donnée à toute la zone; la seconde couche à deux parties de cette zone, et la troisième couche à une partie seulement. Il s'était écoulé douze jours depuis que la première planche avait été peinte en brun, jusqu'à l'époque de mes expériences. Les matières employées étaient identiques sur les deux planches et appliquées presque simultanément.

22. Voici le résumé et les conclusions des expériences faites sur le chêne peint en brun dont les résultats sont consignés dans le 1er tableau. (*Voyez* à la fin du Mémoire.)

(a) *Huile de lin, huile de lin lithargirée, huile de lin manganésée, huile d'œillette.*

		Huile de lin.	Huile de lin lithargirée.	Huile de lin manganésée.
Durée de la dessiccation.	1re couche.	4 jours.	2 jours.	2 jours.
	2e couche.	17	3	3
	3e couche.	25	2	2
		46	7	7

L'huile de lin pure sèche bien moins vite que les huiles lithargirée et manganésée.

Si la première couche d'huile de lin pure a séché bien plus rapidement, c'est qu'elle a subi une influence de la part de la peinture qui couvrait la planche.

L'huile d'œillette a séché d'abord un peu plus lentement que l'huile de lin, puis elle a séché plus rapidement.

(b) *Huiles et céruse.*

		Huile de lin. Céruse.	Huile de lin. Huile lithargiree. Céruse.	Huile de lin. Huile de lin mangan. Céruse.
Durée de la dessiccation.	1re couche.	2 jours.	2 jours.	2 jours.
	2e couche.	4	4	2
	3e couche.	3	3	2
		9	9	6

Si la première couche de l'huile de lin et de céruse a séché plus rapidement que la deuxième et la troisième, c'est qu'elle a reçu l'influence de la peinture du fond; l'huile lithargirée n'a pas eu d'influence sur la dessiccation de l'huile de lin mêlée de céruse, tandis que l'huile manganésée l'a accélérée; mais il ne faut pas considérer ce résultat comme absolu : il est relatif à la préparation de l'huile siccative, car dans une expérience antérieure, sur un fond brun, la peinture à l'huile lithargirée a séché un peu plus vite que la peinture à l'huile manganésée.

(c) *Huiles et blanc de zinc.*

		Huile de lin. Blanc de zinc.	Huile de lin. Huile de lin litharg. Blanc de zinc.	Huile de lin. Huile de lin manganèsée. Blanc de zinc.
Durée de la dessiccat.	1re couche.	4 jours.	3 jours.	3 jours.
	2e couche.	11	5	3
	3e couche.	16	4	2
		31	12	8

Si la première couche d'huile de lin et de blanc de zinc a séché plus vite que les deux autres couches, c'est qu'elle a reçu l'influence de la peinture de la planche; mais, en définitive, le blanc de zinc est siccatif par rapport à l'huile.

L'huile de lin lithargirée et surtout l'huile manganésée ont une influence prononcée sur la dessiccation de l'huile pure et du blanc de zinc.

(d) *Huiles et blanc d'antimoine* (*).

		Huile de lin. Blanc d'antimoine.	Huile de lin. Huile lithargirée. Blanc d'antimoine.
Durée de la dessiccat.	1re couche..	4 jours.	4 jours.
	2e couche..	13	11
	3e couche..	18	13
		35	28

(*) Pris dans le commerce par M. Leclaire, il n'était pas aussi pur que celui de M. Rousseau, à en juger par une légère couleur qui altérait la blancheur que l'oxyde d'antimoine possède à l'état de pureté.

L'influence de la peinture brune de la planche pour faire sécher le blanc d'antimoine uni à l'huile de lin pure, ou à l'huile de lin mêlée d'huile lithargirée, est bien sensible quand on compare la durée de la dessiccation de la première couche à la dessiccation des deux autres.

L'huile lithargirée a une influence siccative sur le mélange d'huile de lin pure et d'oxyde d'antimoine.

(*e*) La *céruse* est très-siccative, par rapport à l'huile de lin pure.

En première couche, le blanc de zinc et le blanc d'antimoine ont été indifférents.

23. Voici le résumé et les conclusions des expériences consignées dans le 2ᵉ tableau (*voyez* à la fin du Mémoire); elles sont comparables à celles du tableau précédent : la différence est que le bois sur lequel les huiles et les peintures ont été appliquées était une planche de chêne non peinte préalablement (21).

(a) *Huile de lin, huile de lin lithargirée, huile de lin manganésée, huile d'œillette.*

		Huile de lin.	Huile de lin lithargirée.	Huile de lin manganésée.
Durée de la dessiccat.	1re couche.	22 jours.	4 jours.	3 jours.
	2e couche.	113	3	2
	3e couche.	24	3	3
		159	10	8

L'huile de lin pure sèche bien plus lentement que les huiles lithargirée et manganésée; et je dois reconnaître ici que la première couche n'était pas sèche après vingt-deux jours, comme il le semblerait d'après le tableau. Je le crus; mais ce fut une erreur que je reconnus plus tard. Il est effectivement très-difficile de déterminer l'époque précise où une première couche d'huile pure qu'on a étendue sur du bois, ou plus généralement sur un corps poreux, est sèche, par la raison que l'huile pénétrant d'abord dans les pores de ce corps, il n'en reste plus assez à la surface pour produire un enduit brillant, lorsque cette huile sera sèche.

Or, jusqu'au moment où la dessiccation de toute l'huile est complète, voici ce qu'on observe : d'abord l'huile de la surface se sèche, et dès lors elle ne tache pas le papier joseph avec lequel on la touche légèrement; mais si on presse de manière à mettre le papier en rapport avec les pores où l'huile a pénétré, alors celle-ci tache le papier. Cette explication fait comprendre pourquoi la dessiccation de l'huile est plus rapide sur les mailles du bois que sur les parties poreuses, pourquoi, lorsqu'une couche d'huile qu'on a étendue sur du bois est sèche, la nouvelle couche d'huile qu'on appliquera sur la première ne sera point embue, et pourquoi enfin une troisième couche, suffisamment épaisse, pourra apparaître comme un vernis.

On observe même qu'une couche d'huile de lin pure dont la surface est sèche au papier joseph, tandis que le reste est frais, peut recevoir une seconde et même une troisième couche de cette même huile, qui sécheront complétement, tandis que la portion d'huile de la première couche, qui a pénétré dans le bois, sera parfaitement fraiche, et tachera le papier qu'on comprimera sur le bois.

On voit combien la couche de peinture donnée à la première planche a favorisé la dessiccation de l'huile (22); mais évidemment, sans parler d'une action spéciale qu'elle a pu exercer, elle a agi mécaniquement en empêchant l'huile de pénétrer dans les pores du bois.

Enfin, c'est parce que les huiles lithargirée et manganésée ne sont pas embues, que, toutes choses égales d'ailleurs, elles se trouvent dans des conditions plus favorables à se dessécher et à prendre par la dessiccation l'aspect du vernis, que ne se trouve l'huile pure, qui est beaucoup plus pénétrante.

(b) *Huiles et céruse.*

		Huile de lin Céruse.	Huile de lin. Huile de lin litharg. Céruse.	Huile de lin. Huile de lin manganésée. Céruse.
Durée de la dessiccat.	1re couche.	5 jours.	4 jours.	2 jours.
	2e couche.	3	3	2
	3e couche.	3	3	2
		11	10	6

La céruse est évidemment siccative relativement à l'huile de lin, et la première couche a servi de siccatif aux deux autres.

(c) *Huiles et blanc de zinc.*

		Huile de lin. Blanc de zinc.	Huile de lin. Huile de lin litharg. Blanc de zinc.	Huile de lin. Huile de lin manganésée. Blanc de zinc.
Durée de la dessiccat.	1re couche.	66 jours.	6 jours.	5 jours.
	2e couche.	6	5	3
	3e couche.	6	5	3
		78	16	11

Le blanc de zinc est siccatif par rapport à l'huile de lin appliquée sur le chêne.

(d) *Huiles et blanc d'antimoine.*

		Huile de lin. Blanc d'antimoine.	Huile de lin. Huile lithargirée. Blanc d'antimoine.
Durée de la dessiccat.	1re couche.	50 jours.	36 jours.
	2e couche.	9	5
	3e couche.	7	2
		66	43

Le blanc d'antimoine s'est montré plus siccatif que le blanc de zinc par rapport à l'huile de lin pure, tandis que le contraire a eu lieu relativement à l'huile mêlée d'huile lithargirée. J'ignore la cause de ce résultat, s'il ne tenait pas à l'impureté du blanc d'antimoine. (Note, page 225).

24. J'ai fait remarquer qu'une couche d'huile ou de peinture qu'on applique sur une plus ancienne qui vient de sécher, peut recevoir de celle-ci une influence qui la fait sé-

cher plus vite que cela n'aurait lieu sans elle. Mais avant d'adopter cette conclusion d'une manière définitive, une contre-épreuve est nécessaire ; car ne serait-il pas possible que l'huile ou la peinture qu'on applique sur une ancienne couche de cette huile ou de cette peinture eût subi, de la part du temps ou des agents atmosphériques, une modification qui la rendrait plus siccative qu'elle n'était au moment de son emploi en première couche? La question posée ainsi devait être résolue en examinant comparativement, avec l'huile ou la peinture donnée en deuxième ou troisième couche, la même huile ou la même peinture donnée en première couche sur les surfaces d'un même corps.

C'est ce qui a été fait pour la peinture à l'huile de lin pure et au blanc de zinc, et la peinture à l'huile de lin pure et au blanc d'antimoine.

(A, *a*). Une première couche d'huile de lin pure et de blanc de zinc a mis soixante-six jours à sécher, et une seconde six jours sur bois de chêne.

Sur le même bois, la même peinture que celle qui avait été donnée en deuxième couche, donnée en première couche, a employé dix jours à sécher au lieu de six.

La deuxième couche avait été préparée avec la peinture qui avait soixante-six jours d'âge, et de l'huile de lin qui avait servi à la préparer et qui était restée dans un flacon fermé, mais contenant de l'air.

Les conséquences de cette expérience sont donc :

1°. Que la peinture gardée soixante-six jours est plus siccative qu'au moment où elle a été préparée;

2°. Que, malgré cela, la première couche a agi comme siccatif sur la seconde, puisque celle-ci a séché en six jours, au lieu de dix.

(*b*). Enfin la même peinture, âgée de soixante-seize jours, étendue en deuxième couche et en première couche, toujours sur bois de chêne, n'a plus mis dans les deux cas à sécher que cinq jours.

Conséquemment, il était arrivé que, par le temps ou par l'influence des agents atmosphériques, la peinture avait acquis une propriété siccative assez prononcée pour ne plus recevoir d'influence d'une couche de la même peinture donnée antérieurement.

(B). Mêmes résultats pour la peinture au blanc d'antimoine que pour la peinture au blanc de zinc.

La peinture à l'huile de lin pure et au blanc d'antimoine, qui avait mis cinquante-neuf jours à sécher en première et en deuxième couche, employée en troisième couche, a mis sept jours seulement à sécher, tandis qu'en première couche elle a mis vingt-neuf jours.

Les conséquences de cette expérience sont donc :

1°. Que la peinture gardée cinquante-neuf jours est plus siccative qu'au moment de sa préparation;

2°. Que, malgré cela, les deux couches de peinture ont agi comme siccatif sur la troisième couche de cette même peinture, puisque celle-ci a séché en sept jours au lieu de vingt-neuf.

25. Les résultats précédents offrant la preuve de l'influence des corps que l'on peint sur la durée de la dessiccation de la peinture et des huiles qu'on applique à leur surface, je me suis livré aux expériences comparatives que je vais rapporter sur les corps suivants : le cuivre, le laiton, le zinc, le fer, le plomb, la porcelaine vernissée, la porcelaine non vernissée, le verre, le plâtre, le sapin du Nord et le peuplier. Les résultats de ces expériences sont exposés dans le troisième tableau. (*Voyez* à la fin du Mémoire.)

26. *Résumé et conclusions.*

A. Métaux.

(*a*). Les résultats les plus remarquables observés sur les métaux soumis à l'expérience sont sans doute ceux que le plomb a présentés, non-seulement avec l'huile de lin pure,

mais encore avec l'huile de lin et la céruse, et avec l'huile de lin et le blanc de zinc.

Ainsi, l'huile pure a séché sur le plomb avec une extrême rapidité, employée en première couche.

L'huile de lin mêlée à la céruse a séché plus lentement que l'huile pure, tandis que sur les autres corps la dessiccation du mélange a été égale ou plus rapide que celle de l'huile pure.

Le mélange d'huile de lin et de blanc de zinc sur le plomb sèche plus vite que le mélange d'huile de lin et de céruse, tandis que sur les autres corps les dessiccations suivent l'ordre inverse.

La preuve que la surface du plomb agit, c'est la lenteur avec laquelle se fait la dessiccation de l'huile de lin pure appliquée en deuxième et en troisième couche sur le même métal.

(*a'*). Enfin, les expériences suivantes démontrent que la surface du plomb décapé agit plus fortement que la surface du plomb ternie par son exposition à l'air.

		Plomb bien décapé.	Plomb terne.
	1850.		
19 mai	à 1 h.	1re *couche*..... d'huile de lin.....	d'huile de lin.
19 mai	à 3 h. apr.-midi..	Prise.	Fraîche.
	à 5 h.....	Presque sèche.	Prise.
	à 6 h.....	Sèche.	Prise.
	à 8 h.....	Parfaitement sèche.	Presque sèche.
20	à 9 h. du matin..	2e *couche*.	Sèche, mais plus d'*amour* que sur le plomb décapé. 2e *couch*.
21	à 8 h. du matin..	Fraîche.	Fraîche.
22	à 8 h.....	Commence à prendre.	Commence à prendre, moins avancée que sur le plomb décapé.
23	à 8 h.....	Presque sèche.	Presque sèche.
24	à 8 h.....	Sèche. 3e *couche*.	Sèche. 3e *couche*.
25	à 8 h.....	Fraîche.	Fraîche.
26	à 8 h.....	Presque sèche.	Presque sèche.
	à 8 h. du soir...	Sèche.	Sèche.

1°. Il n'a donc fallu que dix heures pour que la première couche d'huile sur plomb décapé séchât, et il en a fallu davantage sur le plomb terne.

2°. En second lieu, une fois le plomb couvert d'une première couche, l'influence du métal décapé sur la dessiccation de la deuxième, et *à fortiori* de la troisième, est à peine sensible.

Dans le deuxième Mémoire je reviendrai sur le fait remarquable de la présence du plomb ou de son oxyde dans l'huile de lin qui a séché sur ce métal.

(b)	*En première couche.*
Sur le cuivre.....	L'huile a séché plus lentement que l'huile et la céruse, et même que l'huile et le blanc de zinc.
Sur le laiton et le zinc.	L'huile a séché aussi vite que l'huile et la céruse, mais plus rapidement que l'huile et le blanc de zinc.
	Mais sur le laiton la dessiccation est plus rapide que sur le zinc.
Sur le fer.....	Mêmes résultats que sur le zinc, mais l'huile et le blanc de zinc sèchent plus vite que le zinc.
	Ce dernier résultat est analogue à celui qu'on observe avec le plomb; l'huile et la céruse sèchent plus lentement sur ce métal que ne le fait l'huile et le blanc de zinc.

(c)	*En trois couches.*
Sur le cuivre, le laiton, le zinc, le fer, le plomb même.....	L'huile et la céruse sèchent plus vite que l'huile mêlée au blanc de lin.

B. Porcelaine vernissée et non vernissée, verre et platre.

(d)	*En première couche.*
Sur la porcelaine, le verre.....	L'huile sèche un peu plus vite que l'huile avec le blanc de zinc, et l'huile avec la céruse un peu plus vite que l'huile.
Sur le plâtre.....	Peut-être l'huile sèche-t-elle aussi vite que l'huile avec le blanc de zinc.

(e) *En trois couches.*

Sur la porcelaine, le verre, le plâtre.....	L'huile avec la céruse sèche plus vite que l'huile et le blanc de zinc, comme cela arrive pour les métaux.
	L'huile a séché moins vite que l'huile et le blanc de zinc.

C. Bois de sapin du Nord, peuplier.

(f) *En première couche.*

Sur le sapin du Nord et le peuplier.....	L'huile pure a séché bien plus lentement que l'huile avec la céruse, et même que l'huile avec le blanc de zinc.

(g) *En trois couches.*

Sur le sapin du Nord et le peuplier.....	L'huile avec la céruse ont séché plus vite que l'huile avec le blanc de zinc, et surtout que l'huile pure.
	L'huile pure sèche moins lentement sur le sapin du Nord que sur le peuplier.

27. Les expériences du tableau suivant confirment celles que je viens d'exposer.

Le 10 mai 1850, à 10 heures du matin, on a donné sur :	CUIVRE.	LAITON.	ZINC.	FER.	PLOMB.
1re *couche.*	Huile de lin.	Huile de lin.	Huile de lin.	Huile de lin.	Huile de lin.
Le 10 mai, à 5 h. s.					Presq. prise.
Le 10 mai, à 11 h. s.					Sèche.
Le 11 mai, à 10 h. m.	Presq. sèche.	Presq. prise.	Commence à prendre.	Fraîche.	Parfaitement sèche. 2e *couche.*
Le 12 10.....	Sèche. 2e *couche.*	Sèche. 2e *couche.*	Sèche. 2e *couche.*	Sèche. 2e *couche.*	Fraîche.
Le 13 10.....	Fraîche.	Fraîche.	Fraîche.	Fraîche.	Fraîche.
Le 14 10.....	Fraîche.	Fraîche.	Fraîche.	Fraîche.	Presque sèch. par places.
Le 15 10.....	Presq. prise.	Presq. prise.	Presq. prise	Fraîche.	Sèche. 3e *couche.*
Le 16 10	Presq. sèche.	Presq. sèche.	Presq. sèche.	Presq. sèche.	Fraîche.
Le 17 10.....	Presq. sèche	Presq. sèche.	Presq. sèche.	Presq. sèche.	Fraîche.
Le 18 10.....	Sèche. 3e *couche.*	Sèche 3e *couche.*	Sèche. 3e *couche.*	Sèche. 3e *couche.*	Commence à prendre.
Le 19 10.....	Fraîche	Fraîche.	Fraîche.	Fraîche.	Presq. sèche.
Le 20 10.....	Fraîche.	Fraîche.	Fraîche.	Fraîche.	Sèche, mais *amour* (*).
Le 21 10.....	Presq. sèche.	Presq. sèche.	Presq. sèche.	Presq. sèche.	Sèche.
Le 22 10.....	Sèche.	Sèche.	Sèche.	Sèche.	

(*) *Amour* signifie, en terme d'*art*, que la peinture, quoique sèche, retient légèrement le doigt.

Le 10 mai 1850, à 10 heures du matin, on a donné sur :	PORCELAINE VERNISSÉE.	PORCELAINE NON VERNISSÉE.	VERRE.	PLATRE.
1re *couche.*	Huile de lin.	Huile de lin.	Huile de lin.	Huile de lin.
Le 11 mai, à 10 h. m	Fraîche.	Moins fraîc. que sur porc. vern.	Fraîche.	Fraîche.
Le 12 10.....	Sèch. 2e *couche.*	Sèche. 2e *couche*	Sèche. 2e *couche*	Sèch. 2e *couche.*
Le 13 10.....	Fraîche.	Fraîche.	Fraîche.	Fraîche.
Le 14 10.....	Fraîche.	Fraîche.	Fraîche.	Sèch. 3e *couche.*
Le 15 10.....	Presque prise	Presque prise	Presque prise.	Fraîche.
Le 16 10.....	Presque sèche.	Presque sèche.	Presque sèche.	Sèche.
Le 17 10.....	Presque sèche	Presque sèche.	Presque sèche.	
Le 18 10	Sèche. 3e *couche*	Sèche. 3e *couche*	Sèche. 3e *couche*	
Le 19 10.....	Fraîche.	Fraîche.	Fraîche.	
Le 20 10.....	Fraîche.	Fraîche.	Fraîche.	
Le 21 10.....	Presque sèche.	Presque sèche.	Presque sèche.	
Le 22 10.....	Sèche.	Sèche.	Sèche.	

Le 10 mai 1850, à 10 heures du matin, on a donné sur :	SAPIN DU NORD.		PEUPLIER.	PEUPLIER.	CHÊNE
1re *couche.*	Huile de lin.		Huile de lin.		
Le 11 mai, à 10 h. m.	Fraîche.	.....	Fraîche.	.....	Fraîche.
Le 12 10.....	Fraîche.	.....	Fraîche.	.....	Fraîche.
Le 13 10.....	Fraîche.	.....	Fraîche.	.....	Fraîche.
Le 14 10.....	Fraîche.	.....	Fraîche.	.....	Fraîche.
Le 15 10.....	Fraîche.	.....	Fraîche.	.....	Fraîche.
Le 16 10.....	Fraîche.	.....	Fraîche.	.....	Fraîche.
Le 17 10.....	Fraîche.	.....	Fraîche.	.....	Fraîche.
Le 18 10.....	Fraîche.	.....	Fraîche.	.....	Fraîche.
Le 19 10.....	Fraîche.	.....	Fraîche.	.....	Fraîche.
Le 20 10.....	Fraîche	.....	Fraîche	.....	Fraîche.
Le 21 10.....	Fraîche.	.....	Fraîche.	.....	Fraîche.
Le 22 10.....	Fraîche.	.....	Fraîche.	.....	Fraîche.
Le 23 10.....	Fraîche.	.....	Fraîche.	.....	Fraîche.
Le 24 10.....	Fraîche.	.....	Fraîche.	.....	Fraîche.
Le 25 10.....	Fraîche.	.....	Fraîche.	.....	Fraîche.
Le 26 10.....	Sèche, 2e *couche.*	.....	Fraîche.	.....	Fraîche.
Le 27 10.....	Fraîche.	.....	Fraîche.	.....	Fraîche.
Le 28 10.....	Prise.	.....	Fraîche.	.....	Fraîche.
Le 29 10.....	Sèche, 3e *couche.*	1re *couch.* Sur sapin neuf.	Fraîche.	.....	Fraîche.
Le 30 10.....	Comm. à pr.	Fraîche.	Comm. à pr.	.....	Fraîche.
Le 31 10.....	Presque sèch.	Fraîche.	Comm. à pr.	.....	Fraîche.
Le 1er juin, 10.....	Presque sèch.	Fraîche.	Sèche. 2e *couche.*	1re *couch.* Sur peuplier neuf	Fraîche.
Le 2 10.....	Sèche.	Fraîche.	Fraîche.	Fraîche.	Fraîche.
Le 3 10.....	.....	Fraîche.	Fraîche.	Fraîche.	Fraîche.
Le 4 10.....	.....	Fraîche.	Sèche. 3e *couche.*	Fraîche.	Fraîche.
Le 5 10.....	.....	Fraîche.	Prise.	Fraîche.	Fraîche.
Le 6 10.....	.....	Fraîche.	Sèche.	Fraîche.	Fraîche.
Le 7 10.....	.....	Fraîche.	.....	Fraîche.	Fraîche.
Le 8 10.....	.....	Fraîche.	.....	Fraîche.	Fraîche.
Le 9 10.....	.....	Comm. à pr.	.....	Fraîche.	Comm. à
Le 10 10.....	.....	Sèche à la surface.	.....	Commence à prendre.	Continue
Le 11 10.....	.....	Sèche à la surface.	.....	Sèche à la surface.	Continue
Le 12 10.....	.....	Sèche.	.....	Sèche.	Sèche à la face seul

On voit :

Que l'huile de lin était sèche treize heures après avoir été appliquée sur le plomb, tandis que la deuxième couche mit quatre jours à sécher, et la troisième à peu près six jours ;

Que l'huile sèche plus vite sur le sapin du Nord que sur le peuplier, et plus vite sur le peuplier que sur le chêne ;

Que la première et la deuxième couche d'huile séchées ont servi de siccatif à la troisième sur le sapin, puisque la troisième a mis quatre jours à sécher au lieu de seize jours, et que l'huile de la troisième couche donnée en première a mis 14 jours à sécher ;

Que les résultats ont été les mêmes sur le peuplier, puisque la première couche ayant mis vingt-deux jours à sécher, la même huile en deuxième couche n'a mis que quatre jours, et en première couche onze jours.

CHAPITRE III.

L'essence de térébenthine augmente-t-elle la propriété siccative de l'huile de lin pure, et celle de cette huile mêlée au blanc de zinc?

28. On emploie, pour peindre, des mélanges d'huile de lin et d'essence de térébenthine en proportions variables suivant les couleurs, la nature des surfaces à peindre, la solidité de la peinture, et enfin l'aspect brillant ou mat qu'on veut donner à cette peinture.

(*a*). L'essence, en diminuant la viscosité de l'huile mêlée avec la matière solide qu'on incorpore à cette dernière, en facilite l'application sur la surface à peindre.

(*b*). Lorsque la peinture doit être plus ou moins mate, la proportion de l'essence relativement à l'huile est plus ou moins forte.

(*c*). Lorsque la peinture doit être vernie, la proportion de l'essence ne peut être trop forte, si l'on veut éviter les gerçures de la peinture par suite de l'application du vernis.

(*d*). Mais si la peinture doit avoir le maximum de stabilité et n'être ni mate ni vernie, que la couleur en soit foncée ou claire, on se trouve dans la nécessité de réduire la proportion de l'essence au minimum par rapport à l'huile, parce que celle-ci est le principe de la stabilité.

Voyons maintenant l'influence que l'essence de térébenthine peut avoir dans la peinture.

Il est clair que la peinture additionnée d'essence laisse, toutes choses égales d'ailleurs, après sa dessiccation un enduit plus riche en céruse pure ou colorée, relativement à l'huile de lin, que la peinture qui aurait été exclusivement composée de céruse et d'huile de lin. Il est évident encore que le *luisant* de la peinture étant dû à cette huile qui s'est séchée en passant graduellement de l'état liquide à l'état

solide, toutes choses égales d'ailleurs, une peinture à l'essence laissant par la dessiccation une proportion moindre d'huile qu'une peinture dépourvue d'essence, la première devra être mate, ou moins luisante que celle-ci.

On voit donc l'extrême différence existant en une peinture sans essence et une peinture avec essence. La première sèche en absorbant de l'oxygène sans rien perdre, tandis que la seconde sèche en absorbant de l'oxygène, mais en perdant par l'évaporation presque toute son essence. On comprend donc que moins il y aura d'essence dans une peinture, toutes choses égales d'ailleurs, plus cette peinture retiendra d'huile après sa dessiccation, et plus dès lors elle aura de stabilité, et plus elle exigera de temps pour sécher.

Lorsqu'une peinture doit être vernie, on y ajoute beaucoup d'essence de térébenthine, afin de prévenir les gerçures. La raison de cette manière de procéder me paraît être la suivante.

Une peinture, toutes choses égales d'ailleurs, sèche d'autant plus lentement qu'elle contient plus d'huile. Or, une condition essentielle pour que la peinture ne se gerce pas par suite de l'application du vernis, c'est qu'avant de la recevoir elle soit parfaitement sèche, ou, en d'autres termes, parfaitement solide, et aussi adhérente à la surface du corps qui a été peint que possible. Conséquemment le vernis se gercerait par la dessiccation, à la manière de la vase d'un fossé mis à sec, que la peinture ne se gercerait pas, parce qu'elle resterait invariablement fixée où elle est; tandis que si elle avait reçu le vernis avant que sa partie intérieure eût été plus complétement solidifiée, sa couche superficielle étant solide et superposée à un corps mou, participerait au mouvement de retrait du vernis, faute d'être fixée à un corps solide.

D'après cela, il est aisé de concevoir qu'en mêlant beaucoup d'essence à la peinture qu'on voudra vernir, celle-ci

séchera plus vite, et que dès lors on sera m
voir cette peinture se gercer par l'effet du ret

29. Outre les effets précédents, l'essence
encore l'influence d'une matière siccative da
où on la fait entrer? C'est ce que je vais exa

30. Les expériences du tableau suivant co
numéros, tant huiles que peintures au blanc

Le n° 1 est de l'huile manganésée, telle que M. Le
pour son siccatif.

Le n° 2 est la même huile avec le blanc de zinc.

Le n° 3 est un mélange d'huile de lin pure et d'hui

Le n° 4 le même mélange avec le blanc de zinc.

Le n° 5 est l'huile de lin pure, mêlée à son volume
d'huile manganésée.

Le n° 6 le même mélange avec le blanc de zinc.

Observations.

31. Toutes les huiles ont été mélangées le même jour, mais le blanc de zinc n'était incorporé qu'au moment même où l'on couchait le mélange.

Sachant que les huiles abandonnées à elles-mêmes se modifient (24, A)., j'ai voulu apprécier cette influence sur les dessiccations des deuxièmes et troisièmes couches, en ayant égard à l'influence que celles-ci peuvent recevoir de la peinture qu'elles recouvrent (24, A).

C'est pour satisfaire à l'examen de ces influences que l'on a donné, en même temps que les deux couches d'huile n° 3, une première couche avec cette même huile n° 3, et en même temps que la troisième couche avec l'huile n° 3, une première couche, et qu'on a répété ces expériences avec l'huile n° 5.

32. *Résumé et conclusions.*

(*a*). Le blanc de zinc est siccatif relativement à l'huile manganésée, puisque

	N° 1. Huile manganésée.	N° 2. Huile manganésée. Blanc de zinc.
1re couche a séché en.	18 jours.	12 jours.
2e couche.....	7	3
3e couche.....	8	3
	33	18

(*b*). Le blanc de zinc est siccatif relativement à l'huile de lin pure mêlée d'huile manganésée, puisque

	N° 3.	N° 4.
	Huile de lin pure. 36 gr. Huile manganésée. 16	Huile de lin pure... 36 gr. Huile manganésée.. 16 Blanc de zinc..... 56
1re couche a séché en.	37 jours.	25 jours.
2e couche.....	3	4
3e couche.....	3	4
	43	33

(*c*). Le blanc de zinc est siccatif relativement à l'huile de

lin pure mêlée d'huile manganésée et d'essence, puisque

	N° 5.		N° 6.	
Huile de lin pure..	1 vol	Huile de lin pure.....	4 vol.
Essence.	1	Essence.....	1
Huile de lin manganésée	1/6	Huile de lin manganésée.	1/6
		Blanc de zinc..	2 1/2
1re couche a séché en.	36 jours.	25 jours.	
2e couche.....	3	3	
3e couche.....	2	1	
	41	29	

(*d*). Dans les proportions employées nos 3 et 4, nos 5 et 6, l'essence n'a pas, à proprement parler, une influence de siccatif bien sensible; cependant il faut remarquer que la proportion du siccatif huile manganésée est bien plus forte dans les mélanges nos 3 et 4 que dans les nos 5 et 6, où se trouve l'essence.

(*e*). L'huile de lin pure mêlée d'huile manganésée n° 3 a séché plus vite en deuxième couche qu'en première (dans le rapport de 37:3), par la double raison que le temps ou l'air a agi, et que la première couche a servi de siccatif à la seconde. En effet, le n° 3, âgé de trente-sept jours, a mis sept jours à sécher en première couche, au lieu de trois jours qu'il a mis à sécher en seconde couche.

(*f*). Résultats analogues pour le n° 5.

33. Je vais examiner l'influence de l'essence sur la dessiccation de l'huile de lin pure, et de l'huile de lin pure mêlée avec le blanc de zinc.

Le 7 avril 1850, on mit, à 10 h. du matin....	N° 1. Sur verre.	N° 2. Sur verre.	N° 3, Sur verre.
1re *couche.*	Huile de lin.	Essence de térébenthine.	Huile de lin... Essence.....
Le 8 avril à 10h du mat.	Fraîche.	Evaporée, léger résidu (*).	Fraîche.
Le 9.....	Fraîche.	.....	Fraîche.
Le 10.....	Fraîche.	.....	Prise par places.
Le 11.....	Commence à sécher	.....	Sèche par places
Le 12.....	Presque sèche.	.....	Sèche. 2e *cou*
Le 13.....	Presque sèche.	.....	Fraîche.
Le 14.....	Sèche. 2e *couche.*	.....	Fraîche.
Le 15.....	Fraîche.	.....	Commence à pre
Le 16.....	Fraîche.	.....	Continue.
Le 17.....	Fraîche.	.....	Continue.
Le 18.....	Commence à prendre	.....	Presque prise.
Le 19.....	Continue.	.....	Prise.
Le 20.....	Continue.	.....	Sèche par places
Le 21.....	Continue.	.....	Sèche. 3e *cou*
Le 22.....	Continue.	.....	Fraîche.
Le 23.....	Prise.	.....	Fraîche.
Le 24.....	Presque sèche.	.....	Fraîche.
Le 25.....	Sèche 3e *couche.*	.....	Commence à pre
Le 26.....	Fraîche.	.....	Prise.
Le 27.....	Fraîche.	.....	Sèche.
Le 28.....	Fraîche.		
Le 29.....	Commence à prendre		
Le 30.....	Prise par places.		
Le 1er mai	Sèche par places.		
Le 2.....	Sèche.		

(*) J'ai voulu savoir si, en étendant de l'huile de lin pure sur le verre où était le résidu de l'huile de benthine évaporée, l'huile de lin se sécherait plus vite que l'huile étendue sur du verre exempt de résidu expérience n'a pas donné de différence appréciable entre les deux huiles de lin.

:il 1850, on mit, du matin.....	N° 4. Sur verre.	N° 5. Sur bois de chêne.	N° 6. Sur verre.	N° 7. Sur bois de chêne.
		Peinture identique au n° 4.		Peinture identique au n° 6.
re *couche.*	Poids. Huile de lin.. 1	Poids. Huile de liu.. 1	Poids. Huile de lin.. 2	Poids. Huile de lin..
	Blanc de zinc. 1	Blanc de zinc. 1	Essence 1	Essence.....
			Blanc de zinc. 3	Blanc de zinc.
ıvril, à 10h mat.	Fraîche.	Fraîche.	Commence à prendre.	Fraîche.
....	Prise.	Fraîche.	Sèche. 2e *couch.*	Fraîche.
.....	Sèche. 2e *couch.*	Fraîche.	Presque prise.	Fraîche.
.....	Fraîche.	Fraîche.	Sèche. 3e *couch.*	Prise.
.....	Presque prise.	Fraîche.	Prise.	Com. à sécher.
.....	Presque sèche.	Fraîche.	Sèche.	Presque sèche.
.....	Sèche. 3e *couche*	Fraîche.	.....	Parfaitement sèche.
.....	Fraîche.	Fraîche.		
.....	Commence à prendre.	Fraîche.		
.....	Presque prise.	Fraîche.		
.....	Sèche.	Fraîche.		
.....	.....	Fraîche.		
....	.....	Fraîche.		
.....	.....	Fraîche.		
.....	.....	Fraîche		
.....	.....	Fraîche.		
.....	.....	Fraîche.		
.....	.....	Fraîche.		
.....	.....	Fraîche.		
....	.....	Fraîche.		
....	....	Fraîche.		
.....	.....	Fraîche.		
.....	.....	Fraîche.		
r mai....	.....	Fraîche.		
.....	.....	Fraîche.		
.....	.....	Fraîche.		
.....	.....	Partie fraîche.		
.....	.....	Partie sèche.		
.....	.....	Partie sèche.		
.....	.....	Sèche.		

34. *Résumé et conclusions.*

(*a*). L'huile de lin pure sèche moins vite sur verre que lorsqu'elle est mêlée à la moitié de son volume d'essence.

Durée de la dessiccat.	N° 1. Huile de lin.	N° 3. Huile de lin... 2 vol. Essence..... 1
1re couche....	7 jours.	5 jours
2e couche....	11	9
3e couche....	7	6
	25	20

Il est clair qu'ici je n'examine pas si la dessiccation est plus rapide dans le dernier cas que dans le premier, parce qu'il reste sur la surface du verre moins d'huile de lin lorsqu'elle a été appliquée mélangée avec l'essence. Je parle simplement du cas où l'on use d'huile pure, comparativement à de l'huile mêlée avec la moitié de son volume d'essence.

(*b*). L'huile de lin mêlée au blanc de zinc sèche plus vite que lorsqu'elle est mêlée à l'essence. Le rapport est de 11 : 20.

(*c*). L'huile de lin mêlée à son poids de blanc de zinc sèche plus vite sur le verre que sur le chêne, puisqu'en première couche la durée de la dessiccation est de trois jours sur verre, et de trente jours sur chêne. N° 4 et n° 5.

(*d*). L'huile de lin et le blanc de zinc sont rendus plus siccatifs par l'essence qu'ils ne le seraient sans elle, soit sur verre, soit sur chêne.

		N° 4. Huile de lin. Blanc de zinc.	N° 6. Huile de lin. Essence. Blanc de zinc.
Durée de la dessiccat... Sur verre.	1re couche....	3 jours.	2 jours.
	2e couche....	4	2
	3e couche....	4	2
		11	6
		N° 5.	N° 7.
Sur chêne.	1re couche...	30	7 jours.

35. Pour savoir si l'huile de lin pure ou l'huile mêlée d'essence devenait plus siccative avec le temps, parce qu'elle éprouvait l'influence de l'oxygène, soit en l'absorbant, soit en en recevant toute autre action, j'ai placé pendant quarante-quatre jours de l'huile de lin pure, de l'essence de térébenthine, de l'huile de lin mêlée à la moitié de son volume d'essence, dans trois conditions différentes, savoir : 1° dans un flacon absolument rempli; 2° dans un flacon bouché rempli au cinquième de sa capacité; 3° dans une soucoupe exposée à l'air. Ces huiles ont été ensuite étendues sur du verre, soit pures, soit mêlées de blanc de zinc. (*Voyez* à la fin du Mémoire le 4e tableau.)

36. *Résumé et conclusions.*

(*a*). L'exposition à l'air tend à rendre l'huile de lin plus siccative qu'elle ne l'aurait été sans cela. Ce n'est donc pas le temps seul qui augmente la disposition de l'huile à sécher, disposition dont il a été fait mention plus haut (24 et 35).

	N° 1. Huile de lin A conservée 44 jours dans un flacon fermé.	N° 2. Huile de lin A' conservée 44 jours dans un flacon rempli aux 4/5 d'air.	N° 3. Huile de lin A'' exposée 44 jours à l'air libre.
1re couche a séché en.	11 jours.	9 jours.	4 jours.
2e couche.....	8	8	5
3e couche.....	6	6	4
	25	23	13

(*b*). Le résidu de l'essence de térébenthine exposée à l'air étendue sur le verre, ne sèche pas dans un laps de temps où sèche non-seulement l'huile de lin exposée à l'air, mais même l'huile de lin pure.

	Résidu de l'essence exposée à l'air	N° 1. Huile de lin A.	N° 2. Huile de lin A''.
1re couche a séché en.	7 jours.	11 jours.	4 jours.
2e couche.....	36	8	5
3e couche.....	"	6	4
		25	13

(*c*). L'influence de l'air est très-sensible sur les mélanges d'huile de lin et d'essence, soit qu'on fasse les mélanges au moment de s'en servir, soit qu'on ait exposé à l'air les mélanges eux-mêmes.

	N° 7. Huile A. Essence A.	N° 8. Huile A'. Essence A'.	N° 9. Huile A". Essence A".	N° 10. Mélange d'huile A et d'essence A préservée 44 jours de l'air.
1re couche a séché en.	8 jours.	4 jours.	4 jours.	6 jours.
2e couche.	8	5	5	5
3e couche.	6	6	6	5
	22	15	15	16

	N° 11. Mélange d'huile A et d'essence A exposé 44 jours à l'air d'un flacon.	N° 12. Mélange d'huile A et d'essence A exposé 44 jours à l'air libre.
1re couche a séché en..	6 jours.	3 jours.
2e couche.....	5	2 1/2
3e couche.....	4	4
	15	9 1/2

Ainsi, n° 7 a séché en... 22 jours, et n° 9 en... 15 jours.
n° 10 a séché en... 16 et n° 12 en... 9 1/2

Remarque.

(*d*). L'influence de l'air sur l'huile de lin et l'essence se fait pareillemeut sentir lorsque le blanc de zinc y est associé.

	N° 13. Huile de lin A. Blanc de zinc.	N° 14. Huile de lin A". Blanc de zinc.
1re couche a séché en....	3 jours.	2 jours.
2e couche	6	2
3e couche	4	3
	13	7

	N° 15. Huile de lin A. Essence A. Blanc de zinc.	N° 16. Huile de lin A". Essence A". Blanc de zinc.
1re couche a séché en....	3 jours.	1 1/2
2e couche	2 1/2	2
3e couche	2	2
	7 1/2	5 1/2

L'influence de l'essence sur l'huile non exposée à l'air pour en hâter la dessiccation est réelle, et surtout lorsque l'huile et l'essence on été mélangées, puis exposées à l'air ; il semble donc bien que l'essence agit comme siccatif, mais c'est faiblement.

37. Les expériences dont le tableau suivant présente les résultats montrent ce qu'on est en droit d'attendre de l'emploi de l'huile de lin exposée à l'air, soit pure, soit préalablement mêlée à la moitié de son volume d'essence :

Le n° 1 présente l'huile de lin pure.

Le n° 2 cette même huile mêlée avec du blanc de zinc.

Le n° 3 présente l'huile de lin pure et le blanc de zinc, auxquels on a ajouté une huile de lin qui avait été exposée soixante jours à l'air dans une capsule ; une pellicule commençait à se former à sa surface. Elle était devenue épaisse ou visqueuse, et avait perdu presque toute sa couleur.

Le n° 4 présente l'huile de lin pure et le blanc de zinc, auxquels on a ajouté une huile de lin qui avait été mêlée avec la moitié de son volume d'essence, puis exposé soixante jours à l'air ; il s'était formé une pellicule, et l'huile retenait quelque chose de la térébenthine.

Le n° 5 présente l'huile de lin pure et le blanc de zinc, auxquels on a ajouté de l'huile de lin qui avait été conservée dans un pot découvert. Cette huile s'est comportée comme l'huile du n° 3.

Le n° 6 présente l'huile de lin, le blanc de zinc et l'huile manganésée. Ce mélange est le terme de comparaison de la peinture telle qu'on l'emploie quand on n'y met pas d'essence.

Le n° 7 présente l'huile de lin exposée soixante jours à l'air, employée avec le blanc de zinc

Le n° 8 présente l'huile de lin exposée à l'air après avoir été mêlée avec l'essence de térébenthine, employée avec le blanc de zinc.

Le 24 mai 1850, à 9 h. du matin, on a étendu sur verre.	N° 1. Huile de lin pure. 1re *couche.*	N° 2. Poids. Huile de lin pure. 100 Blanc de zinc..... 100 1re *couche.*	N° 3. Poids. Huile de lin..... 90 Blanc de zinc..... 100 Huile de lin exposée à l'air 60 jours (A)..... 10 1re *couche.*	N° 4. Poids. Huile de lin..... 90 Blanc de zinc..... 100 Huile de lin 2 / Essence... 1 } Exposées à l'air (B) 60 j. 10 1re *couche.*
Le 25, à 9 h.....	Fraîche.	Fraîche.	Comm. très-faibl. à prendre.	Comm. très-faibl. à prendre.
Le 26.....	Fraîche.	Comm. faibl. à prendre.	Presque sèche.	Pres. sè. un peu moins que n° 3.
Le 27.....	Fraîche.	Sèche. 2e *couche.*	Sèche. 2e *couche.*	Sèche. 2e *couche.*
Le 28.....	Commence à prendre.	Fraîche.	Commence à prendre.	Commence à prendre.
Le 29.....	Sèche. 2e *couche.*	Presque sèche.	Sèche. 3e *couche.*	Sèche. 3e *couche.*
Le 30.....	Fraîche.	Sèche. 3e *couche.*	Presque prise.	Presque prise.
Le 1er juillet.....	Commence à prendre.	Comm. faibl. à prendre.	Sèche.	Sèche.
Le 2.....	Continue.	Presque sèche.		
Le 3.....	Presque prise.	Sèche.		
Le 4.....	Presque sèche.			
Le 5.....	Sèche. 3e *couche.*			
Le 6.....	Fraîche.			
Le 7.....	Comm. faibl. à prendre.			
Le 8.....	Continue.			
Le 9.....	Commence à sécher.			
Le 10.....	Sèche.			
Résumé.				
La 1re couche à séché en.....	5 jours.	3 jours.	3 jours.	3 jours.
La 2e.....	6	3	2	2
La 3e.....	5	3	2	2
	16	9	7	7

Le 24 mai 1850, à	N° 5.	Poids.	N° 6.	Poids.	N° 7.	Poids.	N° 8.	Poids.
9 h. du mat., on a	Huile de lin.....	90	Huile de lin.....	90	Huile de lin exposée à		Huile.. 2 { Exposées à	
étendu sur verre.	Blanc de zinc.....	100	Blanc de zinc.....	100	l'air (A).....	100	Essence 1 { l'air (B)..	100
	Huile gardée dans un pot découvert.....	10	Huile manganésée...	10	Blanc de zinc.....	100	Blanc de zinc.....	100
	1re *couche.*		1re *couche.*		1re *couche.*		1re *couche.*	
Le 25, à 9 heures.	Fraîche.		Presque sèche.		Presque sèche.		Presque sèche.	
Le 25, à 9 h. du s.			Sèche.		Sèche.		Sèche.	
Le 26.....	Parfaitement prise.			2e *couche.*		2e *couche.*		2e *couche.*
Le 27.....	Sèche.	2e *couche.*	Sèche.	3e *couche.*	Sèche.	3e *couche.*	Sèche.	3e *couche.*
Le 28.....	Commence à prendre.		Sèche.		Sèche.		Sèche.	
Le 29.....	Sèche.	3e *couche.*						
Le 30.....	Presque prise.							
Le 1er juillet....	Sèche.							
Résumé.								
La 1re couche a séché en.....		3 jours.		1 1/2 jour.		1 1/2 jour.		1 1/2 jour.
La 2e.....		2		1		1		1
La 3e.....		2		1		1		1
		7		3 1/2		3 1/2		3 1/2

Conclusions.

(*a*). Les nos 1 et 2 montrent que le blanc de zinc est siccatif relativement à l'huile de lin pure et au mélange d'huile et de blanc de zinc, appliqués sur verre.

(*b*). L'huile de lin exposée à l'air, pure ou mêlée d'essence, est décidément siccative, puisque :

1°. Mêlée à l'huile de lin pure dans le rapport de 10 à 90, elle a donné des peintures qui ont séché en sept jours, tandis que l'huile de lin pure mêlée de blanc de zinc a séché en neuf jours.

Mais ces mélanges sèchent plus lentement que le mélange de 10 d'huile manganésée et de 90 d'huile de lin pure.

2°. L'huile de lin exposée à l'air jusqu'à ce qu'elle commence à se couvrir d'une pellicule, mêlée au blanc de zinc donne une peinture qui sèche aussi vite que la peinture à laquelle on a ajouté, pour 90 d'huile de lin pure, 10 d'huile manganésée.

On peut donc se passer de siccatif lorsqu'on emploie l'huile de lin exposée à l'air; et si on trouvait qu'elle séchât trop vite, on pourrait l'employer mélangée d'huile de lin pure.

(*c*). La peinture faite exclusivement avec le blanc de zinc et l'huile de lin exposée à l'air, a l'aspect d'un vernis, et non d'une peinture ordinaire dans laquelle la brosse a laissé des lignes parallèles. Les nos 7 et 8 ne présentent aucune de ces lignes. Je crois que dans la peinture des tableaux on pourrait tirer parti de l'emploi de cette huile, en en opposant l'effet à celui d'une huile ordinaire.

CHAPITRE IV.

Recherches sur l'influence de la litharge, du peroxyde de manganèse et de la chaleur, pour rendre l'huile de lin siccative.

38. L'huile lithargirée qu'on emploie communément sous le nom de *siccatif*, se prépare ordinairement de la

manière suivante. On fait chauffer jusqu'au *bouillon* de l'huile de lin dans une marmite de fonte ; on l'écume. Après trois ou six heures, on ajoute $\frac{1}{10}$ de son poids environ de litharge, et on continue à chauffer cinq ou six heures (*).

M. Leclaire prépare l'huile manganésée en faisant chauffer l'huile seule au *bouillon* cinq heures, puis huit heures au moins avec le peroxyde de manganèse.

Les expériences consignées dans le tableau suivant ont été entreprises avec l'intention d'apprécier l'influence de la chaleur, indépendamment de celle de l'oxyde métallique, et, en outre, de savoir si la chaleur est employée de la manière la plus utile au but qu'on veut atteindre. La chaleur a été conduite par un ouvrier habitué à ces opérations.

Je me sers du mot *bouillir* comme on s'en sert dans les ateliers ; il exprime que l'on fait chauffer l'huile de manière qu'il s'en dégage quelques bulles de gaz de temps en temps.

39 et 40. *Résumé et conclusions des expériences exposées dans le* 5e *tableau.* (Voyez à la fin du Mémoire.)

(*a*). L'huile de lin, par une ébullition de trois heures, devient plus siccative qu'elle ne l'aurait été sans cela ; car

	A. Huile de lin pure.	EE. Huile de lin bouillie 3 heures.
1re couche a séché en....	99 jours.	41 jours.
2e couche.....	6	4
3e couche.....	3	4
	108	49

(*b*). L'huile de lin bouillie avec $\frac{1}{10}$ de litharge pendant trois heures est bien plus siccative que si elle eût été chauf-

(*) Voici d'autres procédés :

100 kilogrammes d'huile de lin, aussi ancienne que possible, sont chauffés six heures environ. On y ajoute 6 kilogrammes de litharge et 3 kilogrammes de terre d'ombre. On fait chauffer six heures, on laisse reposer, et on décante.

On falsifie l'huile lithargirée en y ajoutant de l'huile de résine, de l'essence et de l'arcanson. Cette addition est tout à fait mauvaise.

fée sans le contact de cet oxyde; car

	E
1re couche a séché en.....	2 jours.
2e couche.....	3
3e couche.....	2
	7

C'est donc une grande erreur de croire, avec quelques personnes, que dans le procédé *tel qu'on le pratique* généralement la chaleur seule agit.

(*c*). L'huile de lin bouillie sans addition cinq heures est moins siccative que si l'ébullition n'eût été que de trois heures,

	B.
1re couche a séché en.....	54 jours.
2e couche.....	6
3e couche.....	8
	68

puisque l'huile bouillie trois heures a séché en quarante-neuf jours.

(*d*). L'huile de lin qui a préalablement bouilli sans addition cinq heures, bouillie de nouveau trois heures, n'éprouve guère de changement dans sa propriété siccative, tandis qu'elle devient plus siccative si elle a bouilli le même temps sur la litharge; mais elle est moins siccative que l'huile qui a bouilli trois heures avec cet oxyde, sans avoir subi d'ébullition préalable.

	CC. Huile de lin bouillie 5 h Bouillie de nouveau 3 h.	C. H. de lin bouillie 5 h. Bouillie de nouv. avec 1/10 de litharge 3 h.	E. H. bouillie 3 h. avec litharge.
1re couche a séché en.	40 jours.	4 jours.	2 jours.
2e couche.....	4	5	3
3e couche.....	6	6	2
	50	15	7

(*e*). L'huile de lin qui a préalablement bouilli cinq heures, bouillie trois heures sur du peroxyde de manganèse qui avait déjà servi à une opération semblable, est à peu près

aussi siccative que l'huile qui a bouilli sur la litharge dans les mêmes circonstances; mais elle est plus siccative que si l'ébullition sur le peroxyde de manganèse eût duré huit heures. Enfin, l'huile qui a bouilli cinq heures, bouillie seule encore huit heures, devient visqueuse, et, employée en première couche, elle exige un temps considérable pour sécher.

	D. Huile de lin bouillie 5 h. Bouillie de nouveau 3 h. avec le peroxyde de manganèse.	F. H. de lin bouillie 5 h. Bouillie de nouv. 8 h. avec le peroxyde de manganèse	FF. H. de lin bouillie 5 h. Bouillie de nouv. 8 h. sans addition.
1re couche a séché en.	5 jours.	16 jours.	54 jours.
2e couche.....	6	10	
3e couche.....	6	13	
	17	39	

(*f*). On voit aussi que, dans les essais comparatifs, la présence de l'oxyde de plomb ou de manganèse a concouru avec la chaleur à augmenter la propriété siccative de l'huile.

41. L'ébullition directe de l'huile avec la litharge durant trois heures seulement, ayant donné plus de propriété siccative que l'huile n'en aurait acquis par le procédé ordinaire, c'est-à-dire par une ébullition préalable de trois à six heures (38) avant le traitement par la litharge, je voulus constater ce résultat par de nouvelles expériences.

Le 19 janvier 1850, à 10 heures du matin, on appliqua sur une planche de bois de chêne.	A. Huile de lin bouillie 5 heures dans un ballon de verre, au bain de sable, sur un feu continu.	Huile de lin bouillie 3 heures avec 15 pour 100 de litharge neuve.	Huile de lin bouillie 3 heures avec 15 pour 100 de litharge neuve, et ensuite mêlée avec 10 pour 100 de litharge neuve.
	1re *couche.*	1re *couche.*	1re
Le 20 janvier, à 10 h.	Commen. à s'emboire.	Commence très-légèrement à prendre.	Parfait
Le 21	S'emboit.	Continue.	Sèche.
Le 22	S'emboit.	Presque prise.	Presqu
Le 23	S'emboit.	Presque sèche.	Sèche.
Le 24	S'emboit.	Sèche. 2e *couche.*	Parf. s
Le 25	S'emboit.	Com. faibl. à prendre.	Prise
Le 26	S'emboit.	Prise.	Presqu
Le 27	S'emboit.	Presque sèche.	Sèche.
Le 28	Presque embue.	Sèche. 3e *couche.*	
Le 29	Presque embue.	Commence très-faiblement à prendre.	
Le 30	Presque embue.	Presque prise.	
Le 31	Presque embue.	Presque sèche.	
Le 1er février	Presque embue.	Presque sèche.	
Le 2	Presque embue.	Sèche.	
Le 3	Presque embue.		
Le 4	Presque embue.		
Le 5	Presque embue.		
Le 6	Presque embue.		
Le 7	Presque embue.		
Le 8	Presque embue.		
Les 9, 10, 11 et 12	Presque embue.		
Les 13, 14, 15... 28.	Commence et continue à sécher.		
Les 1er, 2, 3, 4, 5, 6 et 7 mars	Continue à sécher.		
Le 8	Presque sèche.		
Le 9	Sèche. 2e *couche.*	1re *couche.*	
Les 10, 11, 12, 13, 14.	Fraîche.	Fraîche.	
Les 15 et 16	Commence à prendre.	Commence à prendre.	
Les 17 et 18	Prise.	Prise.	
Les 19 et 20	Parfaitement prise.	Parfaitement prise.	
Les 21 et 22	Presque sèche.	Presque sèche.	
Le 23	Sèche. 3e *couche.*	Sèche. 2e *couche.*	
Les 24, 25, 26, 27, 28, 29 et 30	Fraîche.	Fraîche.	
Les 31, et 1er et 2 avril	Commence très-faiblement à prendre.	Fraîche.	
Les 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 et 10	Continue.	Commence à prendre, et continue.	
Le 11	Prise.	Continue.	
Le 12	Presque sèche.	Continue.	
Le 13	Sèche et *amour.*	Continue.	
Le 14	Sèche et *amour.*	Prise.	
Les 15 et 16	Sèche et *amour.*	Commence à sécher.	
Les 17 et 18	Sèche et *amour.*	Presque sèche et *amour*	
Le 19	Sèche et *amour.*	Sèche et *amour.*	

l'Electon et propriété de l'Ozone.
G. G. par M. Th. Andrews.

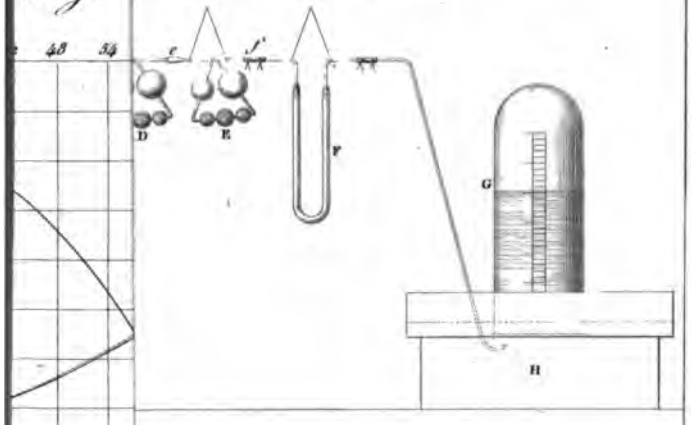
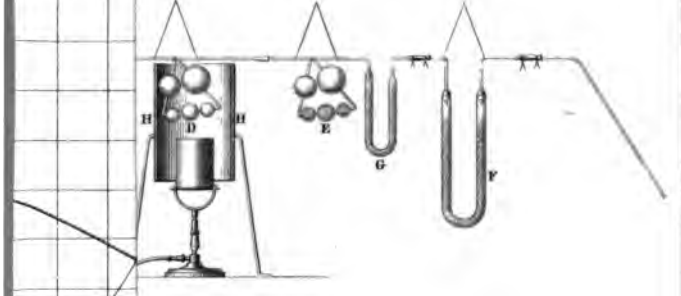


Fig. 2.



Dulos sc.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

R L

Le 19 janvier 1850, à 10 h. du matin, on appliqua sur une planche de bois de chêne.	Huile de lin bouillie 3 heur. avec 15 pour 100 de peroxyde de manganèse neuf.	Huile de lin bouillie 3 h. avec 15 p. 100 de peroxyde de manganèse qui avait servi plusieurs fois.	Huile de lin A, cuite, bouillie ensuite 3 h. avec 15 p. 100 de litharge neuve.	Huile de lin A, cuite, bouillie ensuite 3 h. avec 15 pour 100 de litharge qui avait servi une fois.	Huile de lin A, cuite, bouillie ensuite 3 h. avec 15 pour 100 de peroxyde de manganèse neuf.	Huile de lin A, cuite, bouillie ensuite 3 h. avec 15 p. 100 de peroxyde de manganèse qui avait servi plusieurs fois.
	1re *couche.*	1re *couche.*	1re *couche.*	1re *couche.*	1re *couche.*	1re *couche.*
Le 20 janv., à 10 h.	Fraîche.	Très-embue.	Fraîche.	Com. légèr. à pren.	Très-faibl embue.	Fraîche.
Le 21	Fraîche.	Très-embue.	Fraîche.	Prise.	Faiblem. embue.	Fraîche.
Le 22	Fraîche.	Très-embue.	Comm. à prendre.	Sèche. 2e *couche.*	Comm. à prendre.	Comm. à prendre.
Le 23	Fraîche.	Très-embue.	Continue.	Comm. à prendre.	Continue.	Continue.
Le 24	Fraîche.	Comm. à sécher.	Prise.	Prise.	Continue.	Continue.
Le 25	Fraîche (*).	Sèche. 2e *couche.*	Presque sèche.	Presque sèche.	Continue.	Prise par place.
Le 26	Fraîche.	Fraîche.	Presque sèche.	Presque sèche.	Presque sèche.	Sèche. 2e *couche.*
Le 27	Fraîche.	Presque prise.	Sèche. 2e *couche.*	Sèche. 3e *couche.*	Sèche. 2e *couche.*	Com. faibl. à pren.
Le 28	Fraîche et parties sèches.	Sèche. 3e *couche.*	Comm. faiblement à prendre.	Comm. faiblement à prendre.	Comm. très-faibl. à prendre.	Continue faiblem.
Le 29	Presque sèche.	Comm. très-faibl. à prendre.	Presque prise.	Presque prise.	Continue.	Presque prise.
Le 30	Sèche. 2e *couche.*	Parfaitement prise	Parfaitem. prise.	Prise.	Presque prise.	Parfaitem. prise.
Le 31	Fraîche.	Presque sèche.	Sèche. 3e *couche.*	Presque sèche.	Presque sèche.	Presque sèche.
Le 1er février	Com. faibl. à pren.	Sèche.	Bien prise.	Presque sèche.	Presque sèche.	Presque sèche.
Le 2	Presque sèche.	.....	Presque sèche.	Sèche.	Sèche.	Presque sèche.
Le 3	Sèche. 3e *couche.*	.....	Sèche	.....	Sèche. 3e *couche.*	Sèche. 3e *couche.*
Le 4	Com. à pren. faibl.	.....	.....	.....	Comm. à prendre.	Comm. à prendre.
Le 5	Parfaitem. prise.	.....	.....	.....	Parfaitem. prise.	Prise.
Le 6	Presque sèche.	.....	.....	.....	Presque sèche.	Presque sèche.
Le 7	Presque sèche.	.....	.....	.....	Presque sèche.	Presque sèche.
Le 8	Sèche.	.....	.....	.....	Sèche.	Sèche.

(*) Formation de petits cercles bruns qui ont peu à peu augmenté.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

(Suite du Tableau de la page 256.)

Le 19 janvier 1850, à 10 h. du matin, on appliqua sur une planche de bois de chêne.	Huile de lin bouillie 3 heur. avec 15 pour 100 de peroxyde de manganèse neuf.	Huile de lin bouillie 3 h. avec 15 p. 100 de peroxyde de manganèse qui avait servi plusieurs fois.	Huile de lin A, cuite, bouillie ensuite 3 h. avec 15 p. 100 de litharge neuve.	Huile de lin A, cuite, bouillie ensuite 3 h. avec 15 pour 100 de litharge qui avait servi une fois.	Huile de lin A, cuite, bouillie ensuite 3 h. avec 15 pour 100 de peroxyde de manganèse neuf.	Huile de lin A, cuite, bouillie ensuite 3 h. avec 15 p. 100 de peroxyde de manganèse qui avait servi plusieurs fois.
	1re *couche.*	1re *couche.*	1re *couche.*	1re *couche.*	1re *couche.*	1re *couche.*
Le 20 janv., à 10 h.	Fraîche.	Très-embue.	Fraîche.	Com. légèr. à pren.	Très-faibl embue.	Fraîche.
Le 21	Fraîche.	Très-embue.	Fraîche.	Prise.	Faiblem. embue.	Fraîche.
Le 22	Fraîche.	Très-embue.	Comm. à prendre.	Sèche. 2e *couche.*	Comm. à prendre.	Comm. à prendre.
Le 23	Fraîche.	Très-embue.	Continue.	Comm. à prendre.	Continue.	Continue.
Le 24	Fraîche.	Comm. à sécher.	Prise.	Prise.	Continue.	Continue.
Le 25	Fraîche (*).	Sèche. 2e *couche.*	Presque sèche.	Presque sèche.	Continue.	Prise par place.
Le 26	Fraîche.	Fraîche.	Presque sèche.	Presque sèche.	Presque sèche.	Sèche. 2e *couche.*
Le 27	Fraîche.	Presque prise.	Sèche. 2e *couche.*	Sèche. 3e *couche.*	Sèche. 2e *couche.*	Com. faibl. à pren.
Le 28	Fraîche et parties sèches.	Sèche. 3e *couche.*	Comm. faiblement à prendre.	Comm. faiblement à prendre.	Comm. très-faibl. à prendre.	Continue faiblem.
Le 29	Presque sèche.	Comm. très-faibl. à prendre.	Presque prise.	Presque prise.	Continue.	Presque prise.
Le 30	Sèche. 2e *couche.*	Parfaitement prise	Parfaitem. prise.	Prise.	Presque prise.	Parfaitem. prise.
Le 31	Fraîche.	Presque sèche.	Sèche. 3e *couche.*	Presque sèche.	Presque sèche.	Presque sèche.
Le 1er février	Com. faibl. à pren.	Sèche.	Bien prise.	Presque sèche.	Presque sèche.	Presque sèche.
Le 2	Presque sèche.	.....	Presque sèche.	Sèche.	Sèche.	Presque sèche.
Le 3	Sèche. 3e *couche.*	.....	Sèche	.....	Sèche. 3e *couche.*	Sèche. 3e *couche.*
Le 4	Com. à pren. faibl.	.....	.....	.....	Comm. à prendre.	Comm. à prendre.
Le 5	Parfaitem. prise.	.....	.....	.....	Parfaitem. prise.	Prise.
Le 6	Presque sèche.	.....	.....	.....	Presque sèche.	Presque sèche.
Le 7	Presque sèche.	.....	.....	.....	Presque sèche.	Presque sèche.
Le 8	Sèche.	.....	.....	.....	Sèche.	Sèche.

(*) Formation de petits cercles bruns qui ont peu à peu augmenté.

42. *Résumé et conclusions.*

1°. L'huile de lin qui a bouilli cinq heures dans un ballon de verre placé sur un bain de sable, sous la direction d'un ouvrier peintre habitué à ce genre d'opération, n'a pas paru être plus siccative que l'huile de lin ordinaire;

2°. L'huile de lin qui a bouilli trois heures avec les 15 centièmes de son poids de litharge ou de peroxyde de manganèse, est plus siccative que l'huile de lin cuite pendant cinq heures.

(*a*) La litharge est plus siccative que le peroxyde de manganèse. (*b*) La litharge qui a été chauffée une fois avec l'huile est plus active que celle qui ne l'a pas été. (*c*) Même résultat pour le peroxyde de manganèse qui a été chauffé plusieurs fois, relativement à celui qui ne l'a pas été.

3°. L'huile qui a subi une cuisson de cinq heures, cuite de nouveau avec les 15 centièmes de son poids de litharge, est plus siccative que si elle eût été cuite avec le peroxyde de manganèse; mais il est remarquable que l'excès d'activité qui distingue la litharge ou le peroxyde de manganèse qui ont servi à cuire de l'huile de lin, d'avec la litharge ou du peroxyde de manganèse neufs, lorsqu'il s'agit d'huile de lin naturelle, il est remarquable, dis-je, que cet excès d'activité n'existe plus, lorsqu'il s'agit d'huile de lin qui a subi une cuisson de cinq heures.

43. Après avoir reconnu l'inutilité de cuire les huiles pour préparer un siccatif, aussi longtemps qu'on le fait habituellement, je constatai ces faits remarquables, que l'huile de lin exposée pendant six heures à une température de 70 degrés environ, avec 10 pour 100 de peroxyde de manganèse, peut être employée immédiatement en peinture, sans qu'il soit nécessaire d'y ajouter un siccatif; que l'huile de lin exposée le même temps à cette même température acquiert pareillement la propriété siccative, mais ne l'acquiert pas à un degré aussi prononcé, à beaucoup près. C'est ce qu'on verra par les expériences dont les résultats seront exposés plus bas (45).

janvier 1850, endit sur un à vitre, à 9 h. atin.	N° 1. Huile de lin A. 1re *couche.*		
janvier, à 9 h.	Fraîche.		
.....	Fraîche.		
.....	Fraîche.		
.....	Fraîche.		
.....	Fraîche.		
.....	Fraîche.		
.....	Fraîche.		
.....	Fraîche.		
.....	Fraîche.		
1; 1er, 2, 3, 4 février.....	Fraîche.		
.....	Commence à prendre.		
.....	Sèche par place.		
et 9.....	Presque sèche.		
.....	Sèche, excepté quelques parties.		
.....	Sèche. 2e *couche* (*).	1re *couche*. A'.	
, 13, 14, 15, 16.	Fraîche.	Fraîche.	
.....	Commence faiblement à prendre.	Fraîche.	
.....	En grande partie prise.	Fraîche.	
.....	Séche par place.	Commence à prendre.	
.....	Presque sèche.	Presque sèche.	
.....	Sèche. 3e *couche*.	Sèche. 2e *couche* (**).	1re *couche*, A".
.....	Fraîche.	Fraîche.	Fraîche.
.....	Fraîche.	Fraîche.	Fraîche.
.....	Fraîche.	Fraîche.	Fraîche.
.....	Commence à prendre.	Commence à prendre.	Commence à prendre.
.....	Parfaitement prise.	Continue à prendre.	Presque sèche.
.....	Parfaitement prise.	Presque prise.	Sèch., bonne à peind.
.....	Sèche.	Prise.	Parf. sèche. 2e *couche*.
mars, à 7 h.	.....	Presque sèche.	Fraîche.
.....	....	Sèche. 3e *couche*.	Fraîche.
.....	.....	Fraîche.	Fraîche.
5, 6.....	....	Fraîche.	Fraîche.
.....	... .	Commence à prendre.	Commence à prendre.
.....	.....	Presque sèche.	Presque prise.
.....	.....	Sèche	Presque sèche.
.....	.....	.....	Sèche. 3e *couche*.
, 12, 13.....	.....	.....	Fraîche.
....	.....	.....	Commence à prendre.
.....	.....	.....	Prise.
.....	.....	.....	Presque sèche.
.....	.....	.....	Sèche.

Observation. Afin de savoir si l'huile de lin n° 1 était devenue plus siccative avec le temps et le contact après avoir donné la 2e couche ci-contre, on en donna une première sur du verre. On désignera cette r A'.

Avec l'huile qui servit à donner la 2e couche, on donna une 1re couche A", le 21 février.

17.

	N° 2.	N° 3.	N° 4
Le 21 janvier 1850, on étendit sur un verre à vitre, à 9 h. du matin.	Huile de lin A, chauffée six heures à une température de 70 à 80 degrés, avec 10 p. 00 de peroxyde de manganèse qui avait servi.	Huile de lin, n° 1 A. Oxyde de zinc.	Huile de lin Oxyde de zi
	1re *couche.*	1re *couche.*	1re co
Le 22 janvier à 9 h.	Prise.	Fraîche.	Fraîche.
Le 23.....	Presque sèche.	Fraîche.	Presque sèc
Le 24.....	Sèche. 2e *couche.*	Fraîche.	Sèche. 2
Le 25.....	Commence à prendre.	Fraîche.	Parfaitemen
Le 26.....	Presque sèche.	Fraîche.	Sèche.
Le 27.....	Sèche. 3e *couche.*	Fraîche.	Presque pri
Le 28.....	Commence à prendre.	Fraîche.	Sèche.
Le 29.....	Presque sèche.	Fraîche.	
Le 30.....	Sèche.	Fraîche.	
Les 31; 1er, 2, 3, 4 et 5 février.....	....	Fraîche.	
Le 6.....	.....	Commence à prendre.	
Le 7.....	.....	Sèche par place.	
Le 8.....	.....	Sèche par place.	
Le 9.....	.....	Sèche par place.	
Le 10.....	.....	Sèche par place.	
Le 11.....	.....	Sèche par place.	
Les 12, 13, 14, 15, 16.	.....	Sèche par place.	
Le 17.....	.....	Sèche par place.	
Le 18.....	.....	En grande partie sèche	
Le 19.....	.....	Sèche, sauf une place.	
Le 20..	.....	Sèche. 2e *couche.*	
Le 21.....	.....	Fraîche.	
Le 22.....	.....	Fraîche.	
Le 23.....	.....	Commence faiblement à prendre.	
Le 24..	.....	Prise.	
Le 25.....	.....	Presque sèche.	
Le 26.....	.....	Sèche. 3e *couche.*	
Le 27.....	.....	Fraîche.	
Le 28.....	.....	Fraîche.	
Le 1er mars, à 7 h.	.....	Prise par place.	
Le 2.....	.....	Prise, et parf. prise par place.	
Le 3.....	.....	Parfaitement prise.	
Les 4, 5, 6.....	.....	Sèche.	

44. *Résumé et conséquences.*

(*a*) Il est remarquable que l'huile de lin ait reçu une si grande augmentation dans sa propriété siccative d'une exposition de six heures à une température de 70 à 80 degrés, avec 10 pour 100 de son poids d'un peroxyde de manganèse, qui avait déjà servi plusieurs fois à des opérations semblables.

	N° 1. Huile de lin.	N° 2. Huile de lin chauffée 6 h. de 70 à 80°, avec 10 pour 100 de peroxyde de manganèse.
La 1re couche a séché en.	21 jours.	3 jours.
La 2e couche.....	10	3
La 3e couche.....	7	3
	38	9

(*b*) Le blanc de zinc augmente la propriété siccative de cette dernière huile, puisque

	N° 3.
La 1re couche a séché en..	3 jours.
La 2e.....	2
La 3e.....	2
	7

(*c*) Le blanc de zinc, dans l'expérience commencée le 21 janvier 1850, n'a pas eu la même influence sur l'huile de lin pure, puisque

	N° 1. Huile de lin.	N° 3. Huile de lin, Blanc de zinc.
La 1re couche a séché en.	21 jours.	30 jours.
La 2e.....	10	6
La 3e.....	7	8
	38	44

Cependant, je ne crois pas devoir en conclure que le blanc de zinc ait exercé une propriété siccative dans le sens négatif; car, avec le blanc de zinc et l'huile chauffée, des parties sèches dans la première couche se sont manifestées en même temps que des parties sèches dans l'huile pure.

45. Le 23 mai 1850, à 8 h. du matin on donna sur verre.	N° 1. Huile de lin pure.	N° 2. Huile de lin pure exposée 6 heures à une température de 70 à 80 degrés.	N° 3. Huile de lin pure chauffée 6 heures au bouillon avec peroxyde de manganèse neuf.	N° 4. Huile de lin pure chauffée au bouillon avec peroxyde de manganèse qui avait servi deux fois.
	1re *couche.*	1re *couche.*	1re *couche.*	1re *couche.*
A 10 h. du soir.	.....	.....	.....	Sèche.
Le 24, 8 h. du m..	Fraîche.	Fraîche	Presque sèche.	Parfait. sèche. 2e *couche.*
Le 25.....	Fraîche.	Fraîche.	Sèche. 2e *couche.*	Comm. faiblem. à prendre.
Le 26.....	Fraîche.	Prise par place.	Fraîche.	Presque sèche.
A 9 h. du soir.	.....	.....	.....	Sèche.
Le 27.....	Fraîche.	Sèche. 2e *couche.*	Fraîche.	Sèche. 3e *couche.*
Le 28.....	Parfaitement prise et en partie presque sèche.	Fraîche.	Presque sèche.	Presque prise.
Le 29.....	Sèche. 2e *couche.*	Commence à prendre.	Sèche. 3e *couche.*	Sèche.
Le 30.....	Fraîche.	Presque prise.	Comm. très-faib. à prendre.	
Le 1er juillet... .	Fraîche.	Presque sèche.	Continue.	
Le 2.....	Comm. à prendre par place.	Sèche. 3e *couche.*	Presque sèche:	
Le 3.....	Presque prise.	Fraîche.	Sèche.	
Le 4.....	Presque sèche.	Commence à prendre.		
Le 5.....	Sèche. 3e *couche.*	Continue.		
Le 6.....	Fraîche.	Prise.		
Le 7.....	Comm. faiblem. à prendre.	Sèche.		
Le 8.....	Continue.			
Le 9.....	Prise et commence à sécher.			
Le 10.....	Sèche.			
	Résumé.			
1re couche a séché en...	6 jours.	4 jours.	2 jours.	1/2 jour.
2e couche.....	6	5	4	4
3e couche.....	5	5	4	2
	17	14	10	6 1/2

CHAPITRE V.

Quelle est l'influence que des corps solides, mêlés à la céruse ou au blanc de zinc, peuvent avoir sur la dessiccation de la peinture?

46. Puisque les surfaces solides peuvent exercer une influence siccative, quelle qu'en soit la cause, à l'instar d'un siccatif liquide ajouté à l'huile de lin ordinaire, ne s'ensuit-il pas que des corps solides pourront, dans la peinture à la céruse et au blanc de zinc, agir comme siccatifs? ou, ce qui revient au même, un corps non siccatif ou peu siccatif ne pourra-t-il pas acquérir cette propriété; ou, s'il la possédait déjà, ne se trouvera-t-elle pas augmentée par l'association du corps avec la céruse ou le blanc de zinc qu'on incorpore à l'huile?

Je commence par établir l'action de l'huile de lin sur la céruse et sur le sulfate de plomb au moyen des résultats suivants, obtenus dans les mêmes conditions. Je ne m'occupe point ici du résultat portant le n° 3.

19 mai 1849, à idi, on a donné une planche de ène une 1re *cou-e.*	N° 1. Huile de lin. Céruse.	N° 2. Huile de lin. Sulfate de plomb. Glutineux, ne couvrant pas.	N° 3. Acide oléique hydraté. Sulfate de plomb. Glutineux, couvrant moins encore que n° 2.
22, à midi.....	Sèche parfaitement.	Non prise.	Non prise.
26.....	.....	Non prise.	Non prise.
28.....	.....	Prise.	Non prise.
29	....	Commençant à sécher.	Non prise.
30.....	.....	Sèche à peu près.	Non prise.
31.....	2e *couche.*	Sèche. 2e *couche.*	Non prise.
2 juin, à midi..	Sèche.	Sèche. La 1re couche a donc servi de siccatif à la 2e.	Non prise.
7.....	3e *couche.*	3e *couche.*	Non prise.
8.....	Sèche.	Pas prise.	Non prise.
9.....	Sèche parfaitement.	Parfaitem. prise, commençant à sécher.	Non prise.
10.....	.....		
11.....	.....	Sèche.	

47. *Résumé et conséquences.*

	N° 1. Huile de lin. Céruse.	N° 2. Huile de lin. Sulfate de plomb.
1re couche a séché en.	3 jours.	12 jours.
2e couche.....	2	2
3e couche.....	2	4
	7	18

Le sulfate de plomb est donc beaucoup moins siccatif que la céruse; et, en outre, la première couche a servi évidemment de siccatif à la deuxième.

48. Ce fait reconnu, j'en ai constaté un autre bien remarquable : c'est qu'un mélange de sulfate de plomb et de céruse peut sécher aussi bien que la céruse pure.

Les deux expériences comparatives que je vais rapporter démontrent, en effet, qu'un mélange de sulfate de plomb et de céruse (*) qu'on a mis dans le commerce récemment, se comporte avec l'huile de lin à la manière de la céruse.

Le 20 mai, à 10 h., on a étendu sur un morceau de sapin.	N° 1. Huile de lin. Sulfate de plomb. Céruse.	N° 2. Huile de lin. Céruse.
1re *couche.*	Se pelotonnant sous la brosse légèrement.	Ne se pelotonnant pas.
Le 21, à 10 heures.	Prise.	Prise.
Le 22.....	Sèche. 2e *couche.*	Sèche. 2e *couche.*
Le 23.....	Commençant à sécher.	Commençant à sécher.
Le 24	Sèche. 3e *couche.*	Sèche. 3e *couche.*
Le 25.....	Presque sèche.	Presque sèche.
Le 26.....	Sèche.	Sèche.

49. Nous avons vu que l'addition d'une huile de lin lithargirée ou manganésée à de l'huile de lin rend cette

(*) Ce mélange ne contenait absolument que du sulfate de plomb et de la céruse. Après avoir dissous la céruse par l'acide azotique, j'ai constaté que la solution, passée à l'acide sulfhydrique, ne retenait aucune base salifiable.

dernière plus siccative, ou, en d'autres termes, plus susceptible d'absorber l'oxygène atmosphérique (13); il est remarquable qu'elle pourra recevoir un accroissement de cette propriété par des corps solides. D'abord, l'huile de lin mêlée à la céruse sèche plus vite que si elle était seule; on peut donc considérer la céruse comme un siccatif. L'huile de lin mêlée au sulfate de plomb sèche très-lentement. Eh bien, un mélange de sulfate de plomb et de céruse sèche aussi vite que l'huile de lin mêlée de céruse. On est donc fondé à dire que le sulfate de plomb a reçu de la présence de la céruse une augmentation de sa propriété siccative.

50. Le sous-carbonate de zinc, préparé au moyen de l'azotate de zinc et du sous-carbonate de soude, ou le blanc de zinc soumis dans l'eau à un courant d'acide carbonique, est siccatif; et lorsqu'on l'ajoute au blanc de zinc, le mélange sèche plus vite que ne sécherait le mélange d'huile de lin et de blanc de zinc. Le n° 1 du tableau suivant montre la propriété siccative de ce mélange.

Le 6 mai 1849, à 10 h., on a étendu sur une planche de chêne une 1re *couche.*	N° 1. Huile de lin. Blanc de zinc. Oxyde de zinc carbonaté.	N° 2. Huile de lin. Blanc de zinc. Sulfate de zinc calciné.	N° 3. Huile de lin. Huile de lin bouillie avec sulfate de zinc calciné. Blanc de zinc.	N° 4. Huile de lin bouillie avec sulfate de zinc calciné. Blanc de zinc.	N° 5 (*). Huile de lin. Sulfate de zinc calciné
Le 8 mai, à 10 h...	Prise parfaitement.	Prise moins parfaitement que n° 1.	Prise moins que nos 1 et 2.	Prise moins que n° 3.	Non prise, granuleuse et translucide.
Le 9.....	Sèche.	Sèche.	Sèche.	Sèche.	Sèche.
Le 10.....	2e *couche.*	2e *couche.*	2e *couche.*	2e *couche.*	2e *couche.*
Le 11.....	Prise presque.	Prise presque.	Moins prise que 2.	Prise plus que 3.	Prise presque.
Le 12.....	Commençant à sécher.	Commençant à sécher.	Commençant à sécher.	Commençant à sécher.	Commençant à sécher.
Le 13.....	Sèche. 3e *couche.*	Sèche. 3e *couche.*	Sèche. 3e *couche.*	Sèche. 3e *couche.*	Commençant à sécher.
Le 14.....	Sèche presque.	Prise, non sèche.	Sèche presque.	Prise, non sèche.	Commençant à sécher.
Le 15.....	Sèche parfaitement.	Sèche parfaitement.	Sèche parfaitement.	Sèche presque.	Commençant à sécher.
Le 16.....	.....	.....	.....	Parfaitement sèche.	Sèche. 3e *couche*

Résumé.

La 1re couche a séché en..	3 jours.	3 jours.	3 jours.	3 jours.	
La 2e.....	3	3	3	3	(*) Ce mélange n'est pas susceptible d'être employé en peinture.
La 3e.....	2	2	2	3	
	8	8	8	9	

51. Les expériences suivantes montrent que le mélange d'huile de lin et de sous-carbonate de zinc prend plus promptement que le blanc de zinc; mais ce qui échappait à toute prévision, c'est que le premier mélange, au lieu de constituer une peinture opaque, constitue un enduit demi-transparent ou transparent, bien différent de la peinture à la céruse ou au blanc de zinc.

Le 6 mai 1849, à 10 h., on a donné à une planchette de chêne une	N° 1.	N° 2.	N° 3.
	Huile de lin.	Huile de lin.	Huile de lin.
	Sous-carbonate de zinc préparé avec un sous-carbonate alcalin.	Blanc de zinc.	Blanc de zinc. Sous-carbon. de zinc.
1re *couche.*	Mélange demi-transparent.		
Le 7, à 10 heures...	Prise.	Non prise.	Prise, moins que 1.
Le 8 mai 1849, à 10 h., on a donné à une planche de chêne une 1re *couche.*		Huile de lin. Blanc de zinc.	Huile de lin. Blanc de zinc. Oxyde de zinc carbonaté (*).
Le 9 mai, à 10 heures.....		Non prise.	Prise.
Le 10.....		Commence à prendre.	Bien prise.
Le 11.....		Prise.	Sèche.
Le 12.....		Sèche. 2e *couche.*	2e *couche.*
Le 13.....		Prise.	Sèche.
Le 14.....		Sèche. 3e *couche.*	3e *couche,*
Le 15.....		Prise.	Sèche, mais pas absol.
Le 16.....		Sèche, non absolum.	Sèche absolument.
Résumé.			
La 1re couche a séché en.....		4 jours.	3 jours.
La 2e.....		2	1
La 3e.....		3	2
		9	6

(*) Il avait été préparé en dirigeant un courant de gaz acide carbonique dans de l'eau tenant du blanc de zinc en suspension. Cet oxyde carbonaté m'a paru plus énergique comme siccatif que le sous-carbonate de zinc obtenu de la décomposition de l'azotate de zinc par le sous-carbonate de soude.

52. Voulant savoir si l'art pourrait tirer parti de la propriété que possède le sous-carbonate de zinc de rendre le mélange d'huile de lin et de blanc de zinc plus siccatif qu'il ne l'est, de manière qu'on le substituerait à l'huile manganésée, qui a l'inconvénient de colorer le blanc de zinc auquel on l'associe, je fis les expériences suivantes :

	A.		B.	
		Poids.		Poids.
Le 21 juin 1849, à midi, on donna à des portes de sapin une 1re *couche.*	Huile de lin.....	100	Huile de lin.....	98
	Blanc de zinc..	3/4 vol.	H. de lin manganés.	2
	Sous-carbonate de zinc.....	1/4 } 100	Blanc de zinc.....	100
Le 23 juin, à midi.	Sèche sur la face exposée à la lumière, pas absol. sèche sur la face qui regardait un mur.		Sèche sur les deux faces.	
Le 23 juin, à 1 h...		2e *couche.*		2e *couche.*
Le 24, à 1 h.....	Prise presque.		Prise.	
Le 25, à 1 h.....	Sèche.	3e *couche.*	Sèche parf.	3e *couche.*
Le 26.....	Prise presque.		Prise.	
Le 27.....	Sèche.		Sèche.	

La première couche des peintures A et B avait une égalité d'aptitude à couvrir les surfaces sur lesquelles elle était appliquée. Quatre heures après l'application, elle paraissait prise. Les deux portes, comparées ensemble un an après avoir été peintes, présentèrent ces différences, que la porte A était sensiblement plus blanche que la porte B, et que la peinture était peut-être moins adhérente à la première qu'à la seconde.

Conclusion. — Si la peinture A, faite avec le mélange de blanc de zinc et de sous-carbonate, sèche réellement moins vite que la peinture B, faite avec l'huile de lin mélangée d'huile manganésée, cependant la différence n'est pas telle, qu'on ne puisse l'employer dans la peinture en bâtiment. L'avantage de cette peinture sur celle qui renferme de l'huile manganésée est la *blancheur;* c'est donc lorsqu'on veut avoir des fonds blancs ou teintés légèrement

de couleurs auxquelles le jaune nuirait, que l'emploi peut en être fait avec avantage.

53. Dans plusieurs circonstances, j'avais remarqué que des poudres sableuses, introduites dans la peinture, semblaient en accélérer la dessiccation : des expériences que je rapporterai dans le deuxième Mémoire de ces recherches prouveront la réalité de cette remarque.

CHAPITRE VI.

Examen de différents mélanges de corps solides et de liquides huileux, au point de vue de la théorie et de la pratique de la peinture à l'huile.

54. Après avoir constaté les faits précédents concernant l'huile de lin, les siccatifs et la céruse, et d'une autre part le blanc de zinc et l'oxyde d'antimoine, qu'on a proposés pour remplacer la céruse, enfin l'influence des surfaces sur la dessiccation, j'ai voulu examiner, au point de vue de l'art de la peinture à l'huile, différents mélanges de corps huileux et de matières employées déjà ou non employées en peinture, espérant recueillir de cet examen quelques faits nouveaux, utiles à la théorie ou à la pratique de l'art.

Je commencerai par exposer les phénomènes que présente l'acide oléique hydraté, mêlé avec la litharge, la céruse, le minium, le chromate de plomb, l'oxyde de zinc, l'oxyde de zinc carbonaté, le chromate de zinc, le vert de Rinmann, l'oxyde d'antimoine et le sulfure de ce métal préparé par voie humide.

J'exposerai ensuite l'action de l'acide oléique, de l'huile de lin pure, de l'huile de lin manganésée et de l'huile de lin lithargirée, sur l'acétate de plomb.

55. J'ai voulu voir quelle serait l'action réciproque de différents composés métalliques et de différents corps gras mêlés ensemble, relativement à l'épaississement ou coagulation des matières mélangées.

Composés à base de plomb.	Composés à base de zinc.	Composés à base d'anti
Acide oléique hydraté.	Acide oléique hydraté.	Acide oléique hydraté
Acide oléique + litharge.	Acide oléique + oxyde de zinc anhydre.	Acide oléique + oxyd timoine sublimé.
Mélange pris instantanément en masse.	Mélange pris instantanément en masse.	Le mélange n'est p même après vingt-q
Acide oléique + céruse.	Acide oléique + oxyde de zinc carbonaté.	
Le mélange ne se prend pas instantanément en pâte, même après quarante-huit h.; alors cependant il y a un commencement d'endurcissemt.	Pris en masse presque instantanément.	
Acide oléique + minium.		
Mélange non pris en pâte, même après quarante-huit h.		
Acide oléique + chromate de plomb.	Acide oléique + chromate de zinc.	
Mélange non pris en masse, même après quarante-huit h.	Mélange non pris en masse, même après quarante-huit h.	
	En se servant du chromate de zinc obtenu en faisant bouillir le bichromate de potasse avec le blanc de zinc, le mélange se prendrait presque instantanément en masse.	
	Acide oléique + vert de Rinmann (oxyde de zinc + oxyde de cobalt).	
	Mélange pris en masse, mais non instantané.	
		Acide oléique + sulfu timoine orangé (du c
		Le mélange ne s pas, mais après quara h. la matière est épai

56. L'acétate de plomb étant considéré comme une matière siccative, j'ai voulu savoir l'effet qu'il produirait sur plusieurs corps huileux.

N° 1.	N° 2.	N° 3.	N° 4.
le oléique + acé- s de plomb cristal- é et broyé.	Huile de lin + acétate de plomb cristallisé et broyé.	Huile de lin manganésée + acétate de plomb cristallisé et broyé.	Huile de lin lithargirée + acétate de plomb cristallisé et broyé.
———	———	———	———
nifestation de l'o- r acétique.	Manifestation d'odeur plus faible que n° 1.	Odeur légère.	Odeur légère.
près 10 minutes, d'épaississement.			
près 48 heures, ur acétique forte, se épaissie.	Après 48 heures, pellicule à la surface; c'est donc par le contact de l'oxygène atmosphérique que l'épaississement a lieu.	Après 48 heures, pellicule à la surface moins épaisse que celle du n° 2.	Après 48 heures, pellicule semblable à celle du n° 3.
près 96 heures, mê- effets, mais plus noncés.			

57. Je vais rapporter les résultats de quelques essais de peinture à la céruse, à la litharge et au blanc de zinc, dans lesquels l'huile de lin a été remplacée par l'acide oléique hydraté, soit pur, soit mêlé d'huile de lin.

Le 12 avril 1849, à 10 h. du m., on a comm. à peindre sur bois de chêne 1re *couche*.	N° 1.	N° 2.	N° 3.
	Acide oléique hydraté	Acide oléique hydraté. Céruse.	Acide oléique h Litharge.
			Prise après 6 h
Le 13, à 10 h.....	Fraîche.	Fraîche.	
Le 15.....	Fraîche.	Prise presque.	Prise. 2e
Le 16.....	Fraîche.	Prise pas absolument.	Prise.
Le 18.....	Absor. pres. par le bois.	Prise pas absolument.	3e
.....	.....	.....	Prise après 6 h
Le 20.....	Absorbée par le bois.	Prise pas absolument.	
Le 22.....	2e *couche*.	Prise pas absolument.	
Le 29.....	Fraîche.	Prise. 2e *couche*.	
Le 1er mai.....	Fraîche.	Commençant à prendre	
Le 3.....	Fraîche.	Prise presque.	
Le 4.....	Fraîche.	Prise.	
Le 6.....	Fraîche.	Commençant à sécher.	
Le 8.....	Fraîche.	Sèche non absolument.	
Le 10.....	Fraîche, mais embue.	Sèche. 3e *couche*.	
Le 13.....	Fraîche, mais embue.	Sèche, mais tendre.	
Le 16.....	Embue, non sèche.		
Le 22.....	Embue, non sèche.	Sèche.	
Le 22.....	Embue, toujours grasse au toucher. 3e *couche*.		
.....	.....	Mate.	Mate.
Le 22 juin 1850...	Toujours grasse, tachant le papier joseph.	La 2e couche, très sèche peu adhérente au bois; la 3e couche, très sèche et très-adhérente.	Rude, avec un t gras cependant. effet doit être a l'acide oléique e et à l'oléate de p Tr.-adhérente a

Le 12 av. 1849 à 10 h. du m. on a com. à peindre sur bois de chê. 1re *couche*	N° 4.	N° 5.	N° 6.	N° 7
	Ac. oléiq. hydraté Blanc de zinc.	Ac. oléiq. hydraté Huile de lin. Céruse.	Ac. oléiq. hydraté Huile de lin. Blanc de zinc.	Huile de lir Litharge.
	Prise presque à l'instant pour le coucher ajout. un excès d'acide.			
Le 13, à 10 h..	Prise, mais s'attachant aux doigts.	Fraîche presque.	Prise presque.	Prise.
Le 15.....	Prise. 2e *couche*.	Prise presque.	Prise. 2e *couche*.	2e c
Le 16.....	Prise.	Prise.	Prise presque.	Prise.
Le 18.....	3e *couche*.	2e *couche*.	Prise. 3e *couche*.	3e c
.....	.....	.....	.....	Sèche après
Le 20.....	Sèche.	Prise presque.	Prise presque.	
Le 22.....	.....	Prise. 3e *couche*.	Sèche.	
Le 29.....	.....	Sèche.		
	Mate.	Mate.	Mate.	Parf. sèc. lui
Le 22 juin 1850.	Moins rude que n° 3; toucher un peu gras. 2e et 3e couch. peu adhér. au bois.	2e et 8e couches parfaitem. sèch. peu adhérent. au bois.	2e et 3e couches peu adhérent. au bois.	2e et 3e c très - adhé au bois.

58. De tous ces mélanges, il n'y a que ceux d'acide oléique et de céruse, d'acide oléique et de litharge, et enfin d'huile de lin et de litharge, qui pourraient à la rigueur être employés, par la raison qu'ils sont les seuls à réunir la propriété de sécher avec celle d'adhérer aux surfaces sur lesquelles on les a étendus (64). Je ferai remarquer en outre que le dernier mélange est le seul qui soit brillant après la dessiccation. Cela tient à cette circonstance, que, dans tous les autres, la solidification s'opère plus ou moins rapidement entre les corps mêlés, dont un est liquide et l'autre solide; tandis que, dans le mélange d'huile de lin et de litharge, l'absorption d'oxygène étant produite par un corps liquide, et cette absorption ayant pour conséquence la solidification lente de ce liquide, il y a une homogénéité qui permet à l'huile solidifiée, soit qu'elle ait de l'affinité pour le blanc, soit qu'elle n'en ait pas, de réfléchir la lumière d'une manière moins irrégulière que dans le cas où le passage de l'état liquide à l'état solide s'effectue entre des parties solides qui restent dans la position où le mélange les a mises; il n'est donc pas étonnant qu'alors le produit n'affecte point une surface brillante, ni même luisante.

59. La rapidité avec laquelle l'acide oléique mêlé à la litharge ou au blanc de zinc se prend en matière solide, me conduisit à essayer s'il ne serait pas possible d'en tirer parti dans la pratique, pour le cas où l'on veut avoir des peintures qui sèchent rapidement. L'expérience m'apprit bientôt que les mélanges purs d'acide oléique et de litharge, ou d'acide oléique et de blanc de zinc, ne pourraient être industriellement employés à cause de la rapidité de leur solidification; dès lors j'ajoutai, à l'acide oléique, de l'huile de lin et de l'essence. Voici les résultats des deux expériences comparatives.

	A. Vol.	B. Vol.
Le 7 juin 1849, à 2 h. on donna à des portes de sapin une 1re *couche*, avec A et B.	Acide oléique..... 2 Huile de lin..... 1 Essen. de térébenthine. 1 Huile manganésée.... » 1/5 Blanc de zinc.	Huile de lin..... 4 H. de lin manganésée. » 4/5 Essence..... 1 Blanc de zinc.
Le 9 juin 1849...	Parfaitem. sèche. 2e *couche*.	Parfaitem. sèche. 2e *couche*.
Le 11.	Parfaitement sèche.	Parfaitement sèche.

Conclusion.

Les deux peintures présentaient une légère différence : la peinture à l'acide oléique A était sensiblement mate relativement à la peinture B; mais un défaut capital de la peinture A était un manque d'adhérence tel, que le frottement de l'ongle découvrait le bois; c'est ce qui m'empêcha de donner une troisième couche.

60. J'ai fait douze mélanges, parmi lesquels il n'y a que le n° 9, formé d'acide oléique, d'huile de lin, d'essence et de céruse, qui soit susceptible d'être employé.

Ce tableau est très-propre à démontrer que l'acide oléique ne peut servir à la peinture qu'autant qu'il entre en combinaison avec un corps insoluble.

Le 22 avril 1849, à 10 h. du mat., on donna sur bois de chêne une 1re *couche.*	N° 1.	N° 2.	N° 3.	N° 4.	N° 5.	N° 6.
	Acide oléique.. 3 Essence..... 1 Ocre jaune.	Acide oléique.. 3 Huile de lin .. 1 Essence..... 1 Ocre jaune.	Acide oléique... 3 Huile de lin.... 1 Essence..... 1 Ocre rouge.	Acide oléique... 3 Huile de lin.... 1 Essence..... 1 Noir de charbon.	Acide oléique... 3 Huile mangan.. 1 Essence..... 1 Ocre jaune.	Acide oléique... 3 Ocre jaune.
Le 29.....	Pris, non sec.	Moins pris que 1.	Non pris.	Non pris.	Non pris.	Non pris.
Le 1er mai....	Pris, non sec.	Pris, non sec.	Non pris.	Non pris.	Non pris.	Non pris.
Le 3.....	Pris, non sec.	Pris, non sec.	Pris, non sec.	Non pris.	Pris à peine.	Pris à peine.
Le 4.....	Comme le 3 mai p. tous les essais.					
Le 6.....	Comme le 3 mai p. t. les ess. à peu près.					
Le 8.....	Comme le 6 mai p. tous les essais.					
Le 10.....	Pris presque.	Pris moins que 1.	Sec presque.	Comm. à prendre.	Pris presque.	Pris, moins que 5.
Le 13.....	Comme le 10 mai p. tous les essais.					
Le 16.....	Comme le 13 mai p. tous les essais.					
Le 22.....	Comme le 16 mai p. tous les essais.					
Le 24.....	Comme le 22 mai p. tous les essais.					
Le 26.....	Comme le 24 mai p. tous les essais.					
Le 29.....	Comme le 26 mai p. tous les essais.					
Le 9 juin.....	Pris, non sec	Pris, non sec.	Pris, non sec.	Pris, non sec.	Pris, non sec	Pris, non sec.
Le 12.....	2e *couche.*	2e *couche.*	2e *couche.*	2e *couche.*	2e *couche.*	2e *couche.*
Le 14.....	Comm. à prendre.	Comm. à prendre.	Comm. à prendre.	Comm. à prendre.	Comm. à prendre.	Comm. à prendre.
Le 16.....	Pris.	Pris.	Pris.	Pris.	Pris.	Pris.
Le 21.....	Mou.	Mou.	Mou.	Mou.	Mou.	Mou.
Le 21 juin 1850.	Mou, sans adhérence au bois.	Mou, sans adhérence au bois.	Mou, sans adhérence au bois.	Mou, sans adhérence au bois.	Mou, sans adhérence au bois.	Mou, sans adhérence au bois.

Le 22 avril 1849, à 10 h. du mat., on donna sur bois de chêne une 1re *couche*.	N° 7.	N° 8.	N° 9.	N° 10.	N° 11.	N° 12.
	Acide oléique... 3 Ocre rouge.	Acide oléique... 3 Essence..... 1 Ocre rouge.	Acide oléique.. 2 Huile de lin.... 1 Essence..... 1 Céruse.	Acide oléique... 2 Huile de lin.... 1 Essence..... 1 Ocre jaune.	Acide oléique... 2 Huile de lin.... 1 Essence..... 1 Ocre rouge.	Acide oléique... 2 Huile de lin.... 2 Essence..... 1 Noir de charbon.
Le 29.....	Non pris.	Non pris.	Pris, non sec.	Non pris.	Non pris.	Non pris.
Le 1er mai....	Non pris.	Non pris.	Pris.	Non pris.	Presque pris.	Non pris.
Le 3.....	Pris à peine.	Pris à peine.	Pris, non sec.	Sec presque.	Sec presque.	Non pris.
Le 4.....	Comme le 3 mai p. tous les essais.					
Le 6.....	Comme le 3 mai p. t. les ess. à peu près.					
Le 8.....	Comme le 6 mai p. tous les essais.					
Le 10.....	Pris moins que 5.	Pris moins que 5.	Sec absolument.	Sec absolument.	Sec imparfaitem.	Comm. à prendre.
Le 13.....	Comme le 10 mai p. tous les essais.					
Le 16.....	Comme le 13 mai p. tous les essais.					
Le 22.....	Comme le 16 mai p. tous les essais.					
Le 24.....	Comme le 22 mai p. tous les essais.					
Le 26.....	Comme le 24 mai p. tous les essais.					
Le 29.....	Comme le 26 mai p. tous les essais.					
Le 9 juin.....	Pris, non sec.	Pris, non sec.	Sec.	Sec presque.	Sec presque.	Pris.
Le 12.....	2e *couche*.	2e *couche*.	2e *couche*.	2e *couche*.	2e *couche*.	2e *couche*.
Le 14.....	Comm. à prendre.	Comm. à prendre.	Pris absolument.	Comm. à prendre.	Comm. à prendre.	Comm. à prendre.
Le 16.....	Pris.	Pris.	Sec.	Pris.	Pris.	Pris.
Le 21.....	Mou.	Mou.	.....	Mou.	Mou.	Mou.
Le 21 juin 1850.	Mou, sans adhérence au bois.	Mou, sans adhérence au bois.	Dur, et très-adhérent au bois.	Mou, non adhérent au bois.	Mou, non adhérent au bois.	Mou, non adhérent au bois.

61. *Résumé et conclusions.*

Si nous recherchons les causes pour lesquelles le seul mélange d'acide oléique, d'huile de lin, d'essence et de céruse se soit solidifié de manière à adhérer au bois, nous les trouverons :

1°. Dans ce que l'acide oléique est susceptible de former une sorte de combinaison avec la céruse, qu'il ne faut pas confondre avec l'oléate de plomb, représenté par de l'acide oléique et de l'oxyde de plomb ;

2°. Dans la propriété qu'a l'huile de lin de sécher lentement.

62. J'ai réuni dans un dernier tableau les résultats de différentes compositions au nombre de trente. (*Voyez* à la fin du Mémoire le VIe tableau.)

63. *Résumé et conclusions.*

a) Tous les mélanges où l'acide oléique entre à l'état de pureté, ou associé avec l'huile de lin, sont ternes ; et quand ils parviennent à l'état sec ou solide, ils ont peu d'adhérence avec la surface sur laquelle on les a appliqués.

b) Pour qu'une peinture soit à la fois adhérente et brillante, il faut la présence de l'huile de lin, ou, pour parler d'une manière générale, d'une huile siccative, dont la proportion soit suffisante pour qu'en absorbant l'oxygène les particules de l'huile ne soient pas trop éloignées les unes des autres par l'interposition de la matière solide et opaque qu'on y a incorporée ; alors la surface a un brillant spéculaire.

CONCLUSIONS DU MÉMOIRE.

64. Expliquons maintenant ce qu'est la peinture à l'huile considérée de la manière la plus générale, conformément aux expériences précédentes.

La peinture est employée à deux fins, soit pour donner à

la surface d'un objet une couleur différente de celle qu'il a; soit pour conserver cet objet, en en rendant la surface moins susceptible d'être altérée par l'air, la pluie, ou salie par la poussière, par des corps huileux, etc., auxquels cette surface pourrait être exposée.

Trois conditions sont essentielles à remplir :

La *première,* c'est que la peinture ait assez de liquidité pour s'étendre à la brosse, avec assez de viscosité cependant pour adhérer aux surfaces, de manière à ne pas couler lorsque ces surfaces sont inclinées et même verticales, et à conserver l'égalité d'épaisseur qu'elle a dû recevoir du peintre;

La *seconde,* c'est qu'après l'application elle devienne solide;

La *troisième,* c'est qu'après être devenue solide, elle adhère fortement à la surface sur laquelle elle se trouve.

65. J'ai prouvé dans ce Mémoire que la solidification de la peinture, soit à la céruse, soit au blanc de zinc, est due à l'absorption de l'oxygène atmosphérique. Mais puisqu'il est reconnu que l'huile pure se solidifie, on voit que la solidification est l'effet d'une cause première, indépendante du siccatif, et de la céruse ou du blanc de zinc.

Mes expériences montrent que le siccatif agit en augmentant la faculté d'absorber l'oxygène atmosphérique que l'huile possède essentiellement.

Elles montrent, en outre, que la céruse et le blanc de zinc manifestent la propriété siccative dans beaucoup de cas, et que cette propriété existe dans certains corps que l'on peint, particulièrement dans le plomb.

66. Dès lors le peintre, intéressé à savoir, du moins approximativement, le temps que sa peinture mettra à sécher, doit prendre en considération tous les principes qui concourent à cet effet : conséquemment, un *siccatif* ne doit plus être considéré comme la *cause unique* du phénomène que présente la peinture lorsqu'elle se *sèche,* puisqu'à ce

phénomène concourt un ensemble de corps qui ont la propriété de sécher dans des circonstances déterminées. En outre, il existe un fait remarquable : c'est que la *résultante* des activités de chaque espèce de corps entrant dans la constitution d'une peinture ne peut s'évaluer par la somme des activités spéciales de chaque corps, ainsi que le prouve l'observation rapportée (12, 13), de laquelle il résulte que l'huile de lin pure, dont l'activité est représentée par 1,985, et celle de l'huile manganésée, qui l'est par 4,719, étant mélangées, en ont une qui l'est par 30,826. Je reviendrai sur ce fait dans le deuxième Mémoire, pour l'examiner au point de vue de la théorie chimique.

67. S'il est des corps qui augmentent la propriété siccative de l'huile de lin pure, il en est d'autres qui semblent doués de la propriété contraire.

Exemple :

Dans les expériences du 4 janvier 1850 (19),

L'huile de lin pure, appliquée en première couche sur verre, a séché en.....	17 jours.
La même huile mêlée d'oxyde d'antimoine..	26 »

Dans cette circonstance, l'oxyde d'antimoine a donc été antisiccatif.

Dans les expériences du 14 août 1845 (17),

L'huile de lin mêlée d'oxyde d'antimoine, appliquée en première couche sur toile peinte à la céruse, a séché en.....	14 jours.
L'huile de lin mêlée d'arséniate de protoxyde d'étain, appliquée en première couche sur la même toile, n'était pas même prise en.....	60 »

Le bois de chêne paraît bien avoir la propriété antisiccative à un haut degré, car

Dans l'expérience du 23 décembre 1849, trois couches d'huile de lin (23) ont mis à sécher.	159 jours.
Dans l'expérience du 10 mai 1850, une première couche d'huile de lin (27) a mis à sécher, à la surface seulement.....	32 »

Le peuplier paraît avoir la propriété antisiccative à un

degré moindre que le chêne, et le sapin du Nord semble l'avoir à un degré moindre que le peuplier.

Dans l'expérience du 10 mai 1850, trois couches d'huile de lin ont mis à sécher :

Sur peuplier.....	27 jours.
Sur sapin du Nord.....	23 »

Dans le second Mémoire, je reviendrai sur l'influence que diverses propriétés physiques du bois peuvent avoir sur la dessiccation de l'huile.

68. S'il existe une activité siccative et une activité contraire ou antisiccative dans les corps, il ne me paraît pas douteux qu'il doive y avoir des circonstances où des corps ayant été couverts d'huile de lin, celle-ci n'éprouvera aucune influence de la part de la surface sur laquelle elle aura été étendue. Les expériences du 10 mai 1850 (27), où une première couche d'huile de lin a été donnée au cuivre, au laiton, au zinc, au fer, à la porcelaine et au verre, me sembleraient indiquer, sinon dans tous ces corps, du moins dans quelques-uns, l'indifférence dont je parle. La première couche était sèche sur tous après quarante-huit heures.

69. Je me hâte de dire que je ne prétends pas distinguer les corps mis en contact avec l'huile de lin, ou plus généralement avec une huile siccative quelconque, en siccatifs, en antisiccatifs et en indifférents ou neutres, parce qu'il est entendu que, ne séparant pas les circonstances dans lesquelles les corps sont placés des propriétés qu'ils manifestent, ces circonstances variant, les propriétés observées dans les premières circonstances pourront varier dans les circonstances suivantes. Dès lors il y aurait erreur, selon moi, à envisager la propriété dont je parle, comme étant absolue dans les corps. J'ai tout lieu de penser qu'un corps peut être siccatif et antisiccatif dans des circonstances différentes, soit que la différence porte sur la température, ou sur la présence ou l'absence d'un autre corps, etc. : par

exemple, le plomb est siccatif relativement à l'huile de lin pure, tandis que la céruse, à laquelle nous avons reconnu la propriété siccative, est antisiccative par rapport à l'huile de lin appliquée sur le plomb métallique (26).

70. Si les peintres veulent se rendre compte des opérations qu'ils exécutent, il faut nécessairement qu'ils se placent au point de vue où je viens de considérer la dessiccation de la peinture; c'est ainsi que dans des cas déterminés, et différents les uns des autres, ils pourront modifier leurs procédés habituels avec quelques chances de les perfectionner.

L'huile de lin est siccative. Cette propriété augmente presque toujours par son mélange avec la céruse, et, dans beaucoup de cas, avec le blanc de zinc même. Si le mélange n'est pas assez siccatif, il faut le rendre tel par un complément qui peut être de l'huile lithargirée ou manganésée : il est entendu que l'on doit tenir compte de la nature de la surface que l'on peint, du cas où la peinture est appliquée en première couche, en deuxième ou en troisième couche, et enfin de la température de l'air et de la lumière.

Au point de vue où nous nous plaçons, le *siccatif*, restreint à l'huile lithargirée ou manganésée, perd beaucoup de son importance, puisqu'on pourra s'en passer en deuxième et en troisième couche, et même en première, si la température de l'air concourt efficacement à l'effet.

71. D'un autre côté, il pourra être avantageusement remplacé pour toutes les couleurs claires, dans lesquelles la couleur jaune ou brune est nuisible, si l'esprit du peintre est bien pénétré des applications qu'il peut faire de quelques-unes des observations consignées dans ce Mémoire.

Ainsi, l'huile de lin, exposée à la lumière au milieu de l'air atmosphérique, perd sa couleur et devient siccative. On peut donc dès lors l'employer avec la céruse ou le blanc de zinc, sans altérer la blancheur de ces corps.

72. Puisqu'en associant le blanc de zinc au sous-carbonate de zinc on peut à la rigueur se passer de siccatif, c'est encore un moyen de se soustraire aux inconvénients des siccatifs colorés, en même temps qu'il donne l'espérance de trouver des associations de corps incolores, qui pourront encore présenter plus d'avantage que celles dont je viens de parler.

73. Mes expériences démontrent que les procédés généralement pratiqués par les marchands de couleur pour rendre les huiles siccatives en les faisant chauffer avec des oxydes métalliques, laissent à désirer sous le double rapport de l'économie du combustible et sous celui de la coloration du produit,

Puisqu'en effet j'ai démontré :

1°. Qu'une exposition de l'huile à une température de 70 degrés pendant huit heures en augmente très-sensiblement la propriété siccative ;

2°. Qu'en ajoutant du peroxyde de manganèse à cette même huile chauffée de la même manière, on la rend assez siccative pour s'en servir ;

3°. Qu'il suffit de chauffer une huile de lin pendant trois heures à la température où l'on opère généralement dans les laboratoires des marchands de couleur, avec 15 d'oxyde métallique pour 100, lorsqu'on veut obtenir une huile très-siccative.

74. Mes expériences expliquent parfaitement le rôle de l'huile de lin, ou plus généralement celui d'une huile siccative, dans la peinture. Effectivement, lorsqu'on mêle de l'acide oléique à des oxydes capables de le solidifier, l'acide, passant presque instantanément de l'état liquide à l'état solide, ne peut rien présenter d'uniforme dans l'ensemble des molécules de l'oléate produit. Il en est tout autrement d'une huile siccative passant progressivement à l'état solide par suite de l'absorption de l'oxygène. La lenteur avec laquelle s'effectue le changement d'état permet

aux molécules huileuses l'arrangement symétrique qui les rendrait transparentes, si elles ne renfermaient pas entre elles des molécules opaques. Mais si celles-ci ne prédominent pas, l'arrangement est tel, que la surface de la peinture est luisante et même brillante, à cause de la lumière qui est réfléchie spéculairement par l'huile devenue sèche.

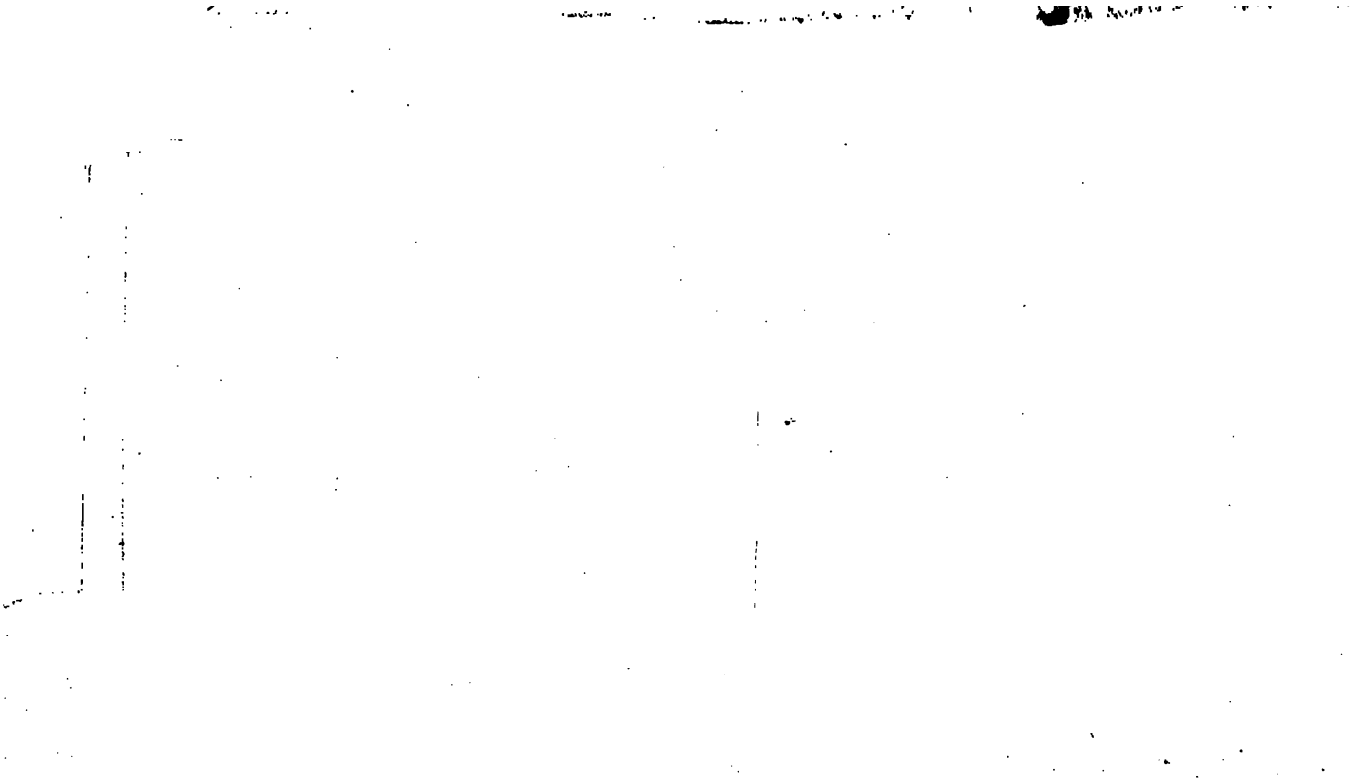
75. Si je dois m'abstenir ici de ce qui pourrait anticiper sur le jugement que doit porter une Commission relativement à la substitution du blanc de zinc à la céruse, il y aurait un oubli blâmable de ma part, si je ne parlais pas de M. Leclaire; car, sans lui, il m'eût été impossible d'accomplir le travail dont je viens de présenter les résultats; et, sans ce travail, il serait bien difficile de pouvoir traiter, avec connaissance de cause, la question soumise à la Commission dont je dois être l'organe. M. Leclaire, malgré ses affaires, a mis un tel empressement à exécuter lui-même les expériences de peinture décrites dans ce Mémoire, et à en examiner avec moi les résultats, que, pendant plus de quinze mois, il est venu presque tous les jours dans mon laboratoire. Certes, il n'y a qu'un grand dévouement aux progrès de l'art qu'il exerce avec tant de distinction, et un grand amour de la vérité, qui aient pu le déterminer à faire une telle dépense de temps! Si le travail que je viens de présenter peut avoir le mérite d'éclairer un art qui jusqu'ici n'avait pas fixé l'attention des savants, l'Académie, qui s'est constamment efforcée d'atteindre ce but, saura la part que M. Leclaire y a prise; il était donc de toute justice que son nom se trouvât dans ce Mémoire.

(*Voyez* LES TABLEAUX I, II, III, IV, V, VI.)

NOIR, ROUGE DE FER E

N° 6.		N° 11.	
Huile n° 1....	gr 11,29	uile de lin n° 1.....	gr 8,85
Huile mangan..	4,35	uile lithargirée....	2,00
Céruse.	40,00	xyde d'antimoine..	14,50
	1re *couche.*		1re *couche.*
Sèche.	2e *couche.*	rise.	
Presque sèche.		resque sèche.	
Sèche.	3e *couche.*	èche.	2e *couche.*
Prise parfaitement.		mmence à prendre.	

1856), page 284.



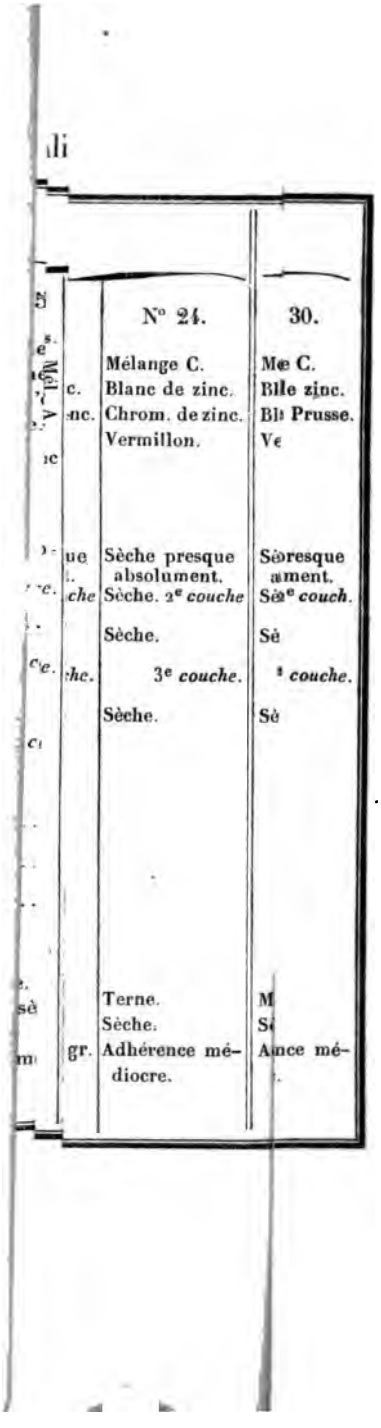
	N° 10.	N° 11.
		Fraîche.
		Fraîche.
		Fraîche.
		Fraîche.
		Fraîche.
		Fraîche.
		Fraîche.
		Fraîche.
		Sur la partie non poreuse prise.
		Comme hier.
		Comme hier.
		Partie prise, partie sèche.
		Sèche. 2e *couche.*
		Fraîche.
		Commence faibl. à prendre
		Continue à prendre.
		Presque sèche.
		Sèche.

PLATRE.		ER.	
in.			
uile de lin.	Huile de lin.	Huile de li lin.	Huile de lin.
éruse.	Blanc de zinc.		Blanc de zinc.
mbue.	Embue.	Embue.	èrem. Fraîche. re.
risé			
oué resque sèche.	Embue.	Embue.	prise. Fraîche.
èche. 2e *couche*	Presque prise.	Embue.	*couche* Presque prise.
om. à prend.	Sèche. 2e *couche*	Embue.	sèche. Sèche. 2e *couche*
èche. 3e *couche*	Presque prise.	Embue.	*couche* Fraîche.
risé resque prise.	Presque sèche.	Embue.	prise. Presque prise.
ouc èche.	Sèche. 3e *couche*	Embue.	Sèche. 3e *couche*
.....	Fraîche.	Embue.	..... Fraîche.
.....	Presque sèche.	Embue.	..... Presque sèche.
end			
èch	Sèche.	Embue.	..... Sèche.
.....	.....	Embue.	
.....	.....	Embue.	
.....	.....	Embue.	
.....	.....	Embue.	
.....	.....	Sèche à la s grasse au fi 2e cou	
.....	.....	Fraîche.	
.....	.....	Fraîche.	
.....	.....	Fraîche.	
.....	.....	Fraîche.	
.....	.....	Fraîche.	
.....	.....	Fraîche.	
.....	.....	Fraîche.	
.....	.....	Fraîche.	
		1re cou parfait. sè	
.....	.....	Com. à pre	
.....	.....	Sèche. 3e co	
.....	.....	Fraîche.	
.....	.....	Parfait. pri	
.....	.....	Sèche.	
.....	.....	..... *uche.*	
.....	.....	..... *uche.*	
.....	.....	.....	
.....	.....	.....	
.....	.....	.....	
.....	.....	.....	

N° 15.	N° 16.	N° 17.
Huile de lin.... 2 Essence..... 1 } n° 10. Blanc de zinc... 3	Huile de lin.... 2 Essence..... 1 } n° Blanc de zinc... 3	de lin... 2 ce..... 1 } mélange n° 7. de zinc.. 3
1re *couche.*	1re *couche.*	1re *couche.*
Fraîche. Commence à prendre. Presque sèche. Sèche. 2e *couche.* Fraîche. Commence à prendre. Presque sèche. Sèche. 3e *couche.* Presque prise. Sèche.	Commence à prendre. Sèche. 2e *co* Commence à prendre. Sèche. 3e *cou* Presque prise. Presque sèche. Sèche.	ıe. 2e *couche.* nence à prendre. nue. ue sèche. 3e *couche.* ne.
....	....	..... ue sèche.

les de Chimie et de Physique, 3e série, tome XLVII (j[illegible], page 284.

	D.
) de l un fe mite	Huile de lin bouillle 3 h. avec du peroxyde de manganèse qui avait servi.
1r·	1re *couche*.
he, p···	Com. faiblement à prend.
a visc	
he. ····	Continue.
he. ····	Continue.
inue ····	Presque sèche.
	Sèche. 2e *couche*.
que e···	Com. très-faibl. à prendre.
que e···	Continue.
que e···	Parfaitement prise.
que e···	Presque sèche.
que e···	Presque sèche.
que e···	Sèche. 3e *couche*.
que e···	Fraîche.
que e···	Com. faiblement à prendr.
que e···	Prise.
que e···	Parfaitement prise.
que e···	Presque sèche.
que e··	Sèche.
que e···	.....
que e···	.....
que e···	.....
que e···	.....
que e···	.....
que e···	.....
tue i	.....



		N° 24.	30.
		Mélange C.	Mœ C.
	c.	Blanc de zinc.	Blle zinc.
	nc.	Chrom. de zinc.	Bl Prusse.
		Vermillon.	Ve
	ue	Sèche presque absolument.	Sèresque ament.
	che	Sèche. 2e *couche*	Sèe *couch.*
		Sèche.	Sè
	he.	3e *couche.*	3 *couche.*
		Sèche.	Sè
		Terne.	M
sè		Sèche.	Sè
m	gr.	Adhérence médiocre.	Ance médiocre.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur l'Alcool anisique; par MM. Cannizaro et Bertagnini (1).

On sait, d'après les expériences de M. Cannizaro (2), que l'essence d'amandes amères se convertit, sous l'influence d'une solution alcoolique de potasse caustique, en acide benzoïque et en alcool benzoïque. L'hydrure d'anisyle, $C^{16}H^{8}O^{4}$, éprouve, par l'action de ce réactif, une transformation analogue, et donne naissance à de l'acide anisique, $C^{16}H^{8}O^{6}$, et à de l'alcool anisique $C^{16}H^{10}O^{4}$.

Pour préparer l'hydrure d'anisyle, on maintient l'essence d'anis en ébullition pendant une heure, avec environ trois fois son volume d'acide nitrique étendu à 14 degrés Baumé. On lave à l'eau le produit huileux et dense ainsi obtenu, et on le distille. Pour en extraire l'hydrure d'anisyle, il suffit d'agiter le liquide distillé avec une solution chaude de bisulfite de soude à 30 degrés Baumé, et de séparer, après le refroidissement, la combinaison cristalline d'hydrure d'anisyle et de bisulfite de soude. Après l'avoir lavée à l'alcool, on la dissout dans la plus petite quantité possible d'eau chaude, et on chauffe la solution avec un excès de carbonate de soude. L'hydrure d'anisyle se sépare et surnage la liqueur aqueuse. On le purifie par la distillation.

Lorsqu'on mélange l'hydrure d'anisyle ainsi préparé avec trois fois son volume d'une solution alcoolique de potasse de 7 degrés Baumé, il se manifeste bientôt une réaction accompagnée d'un dégagement de chaleur; de l'anisate de potasse se forme en quantité telle, que la liqueur se

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XCVIII (nouvelle série, tome XXII), page 188, mai 1856.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XL, page 234.

prend en une bouillie épaisse. Au bout de dix à douze heures, on distille l'alcool au bain-marie, on délaye le résidu dans l'eau, et on agite la liqueur avec de l'éther qui en extrait l'alcool anisique. Ce produit reste sous la forme d'une huile brune après l'évaporation de l'éther. Soumis à la distillation, il passe, vers 260 degrés, sous la forme d'une huile brune qui se prend bientôt à une basse température en une masse cristalline. Ainsi préparé, l'alcool anisique renferme souvent de l'hydrure d'anisyle, dont on le débarrasse en le traitant avec une petite quantité de potasse alcoolique, distillant dans un courant d'acide carbonique, et exprimant la masse cristalline entre des feuilles de papier. A l'état de pureté, l'alcool anisique distille sans altération de 248 à 250 degrés. Complétement privé d'eau, il fond à 23 degrés, et à une température plus basse, quand il est humide. Il cristallise en aiguilles blanches et brillantes. Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{16}H^{10}O^{4}.$$

Il est plus dense que l'eau. Son odeur est faiblement spiritueuse, douceâtre, et sa saveur est brûlante et rappelle celle de l'essence d'anis. Inaltérable à l'air, à la température ordinaire, il en absorbe l'oxygène lorsqu'il est près de son point d'ébullition, et se convertit en hydrure d'anisyle. Les réactifs oxydants le transforment avec une grande facilité en hydrure d'anisyle et en acide anisique. Au contact du noir de platine, il développe bientôt l'odeur de l'hydrure d'anisyle. Au bout de quelques jours, il se trouve entièrement transformé en acide anisique. L'acide nitrique étendu lui fait également éprouver ces deux oxydations successives.

Le potassium décompose l'alcool anisique liquide en dégageant de l'hydrogène; cette réaction devient très-énergique lorsqu'on chauffe; la combinaison formée se dissout à chaud dans la liqueur jaune; et, par le refroidissement, le tout se prend en une masse butyreuse.

L'acide sulfurique et l'acide phosphorique anhydre convertissent l'alcool anisique en une masse rougeâtre résineuse. Le chlorure de zinc exerce à chaud une action très-énergique; il se forme de l'eau qui s'unit au chlorure, et une liqueur oléagineuse qui surnage et qui se prend par le refroidissement en une masse dure et vitreuse, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans le sulfure de carbone, et fusible à 100 degrés seulement.

Le gaz chlorhydrique est absorbé avec dégagement de chaleur par l'alcool anisique, et, au bout de quelque temps, la liqueur se trouble et se sépare en deux couches. La couche inférieure est de l'acide chlorhydrique aqueux, et la couche supérieure paraît être l'éther chlorhydrique de l'alcool anisique. Lavée rapidement avec une solution étendue de carbonate de potasse et ensuite avec de l'eau, elle forme une huile incolore, possédant une odeur de fruit et une saveur brûlante. Une solution alcoolique d'ammoniaque la décompose rapidement en formant du chlorhydrate d'ammoniaque, et un liquide doué de toutes les propriétés de l'alcool anisique. Au contact des solutions des carbonates alcalins, il paraît se décomposer de la même manière.

Au contact de la potasse aqueuse ou alcoolique, l'hydrure de salicyle $C^{14}H^{6}O^{4}$ se combine à l'alcali sans éprouver de décomposition. Ce n'est qu'à la température de la potasse fondante que le salicylite de potasse formé se convertit en salicylate en dégageant de l'hydrogène. Ainsi le procédé qui sert à transformer l'essence d'amandes amères en alcool benzoïque n'est pas applicable à la préparation de l'alcool salicylique. Il est à remarquer d'ailleurs que la saligénine $C^{14}H^{8}O^{4}$ possède la composition de cet alcool. Lorsqu'elle se transforme en hydrure de salicyle sous l'influence des réactifs oxydants, et en acide salicylique par l'action de la potasse caustique, la saligénine se comporte bien comme un alcool, mais elle ne possède ni la volatilité

ni la propriété de former des éthers qui caractérisent ce genre de combinaisons.

Sur le Phosphate de Soude et de Lithine, et sur le Dosage de la lithine; par M. Mayer (1).

On sait qu'à l'occasion de ses recherches sur les eaux minérales de Karlsbad, Berzelius a décrit le premier un phosphate double de soude et de lithine, dans lequel il admettait un équivalent de chacune de ces deux bases. Plus récemment M. Rammelsberg (2) a publié sur le même sel des recherches qui semblent établir qu'il renferme 3 équivalents de base, et que la soude et la lithine peuvent s'y substituer en toutes proportions. M. Rammelsberg en conclut qu'en raison de sa composition variable le phosphate de soude et de lithine est impropre au dosage de la lithine.

Ayant eu occasion de répéter ces expériences, je n'ai jamais réussi à préparer le sel double en question, et j'ai constaté que le précipité obtenu en traitant un sel de lithine soluble par du phosphate de soude ordinaire et du carbonate de soude est essentiellement formé par du phosphate de lithine tribasique, auquel se trouve mélangé quelquefois du carbonate de lithine.

Lorsqu'on ajoute à un sel de lithine une solution de phosphate de soude ordinaire, la liqueur reste d'abord transparente; au bout de quelque temps il se forme, lorsqu'elle est suffisamment concentrée, un trouble qui n'augmente que lentement. Lorsqu'on chauffe à l'ébullition, il se forme un précipité blanc cristallin dense et qui se dépose rapidement. C'est du phosphate de lithine tribasique $3\,Li\,O, PhO^5$.

La liqueur surnageante est acide; lorsqu'on la neutralise

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XCVIII, page 193 (nouvelle série, tome XXII, mai 1856).

(2) *Annales de Poggendorff*, tome LXVI, page 79.

par la soude et qu'on ajoute ensuite de l'ammoniaque, on obtient un nouveau précipité de phosphate de lithine tribasique.

L'équation suivante rend compte de la décomposition du nitrate de lithine par le phosphate de soude :

$$2\,NaO,\,HO,\,PhO^5 + 3\,(LiO,\,AzO^5) = 3\,(LiO,\,PhO^5) + 2\,(NaO,\,AzO^5) + HO,\,AzO^5.$$

Lorsqu'on évapore à siccité le mélange de ces deux sels, l'acide nitrique devenu libre se dégage, et le phosphate de lithine tribasique reste.

Lorsqu'au lieu de saturer cet acide nitrique par la soude caustique, on le neutralise par le carbonate de soude, on n'obtient du phosphate de lithine pur que lorsque la saturation est exacte.

Quand on ajoute un excès de carbonate de soude et qu'on évapore à siccité, il se forme toujours du carbonate de lithine qui reste mélangé au phosphate et qu'il est difficile d'éliminer par les lavages.

On voit que dans toutes ces circonstances il se forme du phosphate de lithine tribasique. Je n'ai pas réussi une seule fois à obtenir un sel qui, après des lavages convenables, contînt encore de la soude; mais j'ai remarqué qu'il n'est pas facile, lorsque l'on opère sur des quantités un peu considérables, d'extraire, par les lavages, les dernières traces de phosphate de soude du sel de lithine précipité.

En répétant tous ces essais avec du phosphate de potasse et du phosphate d'ammoniaque, j'ai obtenu les mêmes résultats, c'est-à-dire qu'il se forme toujours du phosphate de lithine tribasique.

A l'état de pureté ce sel est une poudre blanche, dure et grenue. Vu au microscope, il présente un aspect lenticulaire. Sa composition est exprimée par la formule

$$3\,LiO,\,PhO^5 + Aq.$$

L'équivalent d'eau de cristallisation se dégage complète-

ment à 100 degrés. Le phosphate de lithine se dissout à la température ordinaire dans 2539 son poids d'eau pure et dans 3920 son poids d'eau ammoniacale. Il se dissout plus facilement dans l'eau qui renferme des sels ammoniacaux.

Ce sel étant, comme on voit, très-peu soluble dans l'eau ammoniacale, j'ai essayé de mettre cette propriété à profit pour séparer la lithine de la potasse et de la soude. A cet effet, on ajoute du phosphate de soude au mélange des sels alcalins et on évapore à siccité. On a soin, pendant l'évaporation, de maintenir la liqueur légèrement alcaline en y ajoutant de la soude caustique pure. La masse sèche doit être traitée par une quantité d'eau suffisante pour la dissoudre à une douce chaleur; si la solution n'est pas légèrement alcaline on y ajoute quelques gouttes de soude, puis un volume égal au sien d'ammoniaque liquide. On laisse digérer pendant douze heures à une douce chaleur, puis on filtre le dépôt, et on le lave avec un mélange de volumes égaux d'eau et d'ammoniaque liquide jusqu'à ce que tous les sels de potasse et de soude aient été entraînés. Les eaux mères et les premières eaux de lavage sont évaporées à siccité, et le résidu est traité comme on vient de l'indiquer. Cette dernière opération fournit généralement une quantité de phosphate de lithine qui ne dépasse pas 1,5 pour 100 du poids total de ce sel. Le phosphate de lithine obtenu est chauffé au rouge dans un creuset de platine. Quand il est pur, il ne s'agglomère pas pendant cette opération.

Lorsqu'un mélange salin ne renferme qu'une très-petite quantité de lithine, comme cela arrive pour les eaux minérales, on commence par éliminer, à l'aide de l'alcool absolu, la plus grande partie des sels de potasse et de soude qui y sont insolubles. Les sels de lithine, à l'exception du sulfate, se dissolvent dans l'alcool avec une certaine quantité de chlorure de potassium et de sodium. Après l'évaporation de la solution, on dose la lithine comme il vient d'être indiqué.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur les changements de volume qui accompagnent l'élévation de température et la fusion; par M. Hermann Kopp (1).

M. Hermann Kopp s'est proposé de mesurer le changement de volume qui accompagne la fusion d'un certain nombre de substances; et il a été conduit par ses expériences à déterminer les changements de volume que produit l'élévation de température au voisinage du point de fusion.

La substance à étudier était taillée en forme de cylindre, et placée dans un tube de verre qu'elle remplissait à peu près exactement, et ce tube lui-même était introduit dans un tube plus large, fermé par un bouchon de liége (2), qui livrait passage à un tube plus étroit, gradué et calibré. L'appareil était rempli jusqu'au zéro de la graduation avec un liquide dont le coefficient de dilatation était connu, et dont la nature variait d'ailleurs avec la nature de la substance solide. Le poids de l'appareil vide et le poids du solide introduit étant connus d'avance, on obtenait aisément le poids du liquide qu'il avait fallu y verser pour le remplir jusqu'au zéro de la graduation, et la connaissance des densités du liquide et du solide permettait de calculer leur volume. L'expérience consistait ensuite à échauffer l'appareil à l'aide d'un bain d'huile, à observer les déplace-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCIII, p. 129, février 1855.

(2) La disposition de l'espèce de thermomètre dont M. Kopp s'est servi

ment à 100 degrés. Le phosp[illegible] ...onne liquide, et
température ordinaire ... ...me éprouvé par le
dans 3920 ... ... du liquide et de celle
facilemer ... ...ermann Kopp a déterminé
Ce se[illegible] ... dilatation des divers liquides
mmor ... verre, il a admis le coefficient de
our ... précautions minutieuses étaient
effet ...périence pour empêcher la présence
alc ... l'appareil.
p ... a été employée par M. Kopp dans les
... le phosphore, la cire, la stéarine et l'acide
... Pour calculer sa dilatation, on a fait usage d'une
... diffère peu de celle que M. Frankenheim a cal-
... après les expériences de M. Pierre (1).
... sulfurique, de densité égale à 1,755, a servi
... les expériences sur le soufre (2). La dilatation de ce
liquide, déterminée par M. Kopp, a été représentée par la
formule suivante :

$$V = 1 + 0{,}000626o\,t - 0{,}0000004836\,t^2 + 0{,}00000000027949\,t^3.$$

L'huile d'olive a servi dans les expériences sur le chlorure de calcium, le phosphate et l'hyposulfate de soude, et l'alliage de Henri Rose. La dilatation déterminée par M. Kopp a été représentée par la formule

$$V = 1 + 0{,}00077347\,t - 0{,}00000079192\,t^2 + 0{,}00000000082938\,t^3.$$

---

permettait de le démonter et de le remonter aisément lorsqu'on voulait retirer une substance et en introduire une nouvelle. Le bouchon de liége avait subi une préparation particulière qui l'avait rendu absolument imperméable au liquide : on l'avait d'abord imbibé d'eau, puis trempé dans l'huile chauffée à 100 degrés; l'huile, pénétrant dans les pores du bouchon et y remplaçant l'eau, lui avait communiqué une imperméabilité parfaite.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVII, p. 74.

(2) L'acide sulfurique ne permettant évidemment pas l'usage d'un bouchon de liége, M. Kopp s'est servi d'un appareil analogue à son appareil habituel, mais composé simplement d'un tube gradué, soudé à une boule de verre.

Enfin, l'essence de térébenthine a servi dans les expériences sur la glace. Sa dilatation, déterminée par M. Kopp, a été représentée par la formule

$$V = 1 + 1{,}0009003\,t + 0{,}00000195\,95\,t^2 - 0{,}000000004\,4998\,t^3.$$

Les résultats des expériences sont les suivants :

Phosphore. — Le phosphore se dilate uniformément depuis zéro jusqu'à 44 degrés, température du point de fusion, et son coefficient de dilatation est égal à 0,000383; par la fusion, il se dilate brusquement dans le rapport de 1 à 1,0343; au-dessus du point de fusion, la dilatation est encore uniforme, et le coefficient de dilatation est égal à 0,000506.

Soufre. — Le soufre employé était du soufre natif de Sicile en cristaux. La dilatation, à l'état solide, est loin d'être uniforme. De 0 à 78 degrés, elle peut être représentée par la formule

$$V = 1 + 0{,}00014058\,t + 0{,}0000026588\,t^2 - 0{,}000000014673\,t^3.$$

De 78 à 115 degrés, température de la fusion, le volume du soufre peut être représenté par la formule

$$V = 1{,}01737 - 0{,}0008526\,(t-78) + 0{,}00008157\,(t-78)^2;$$

par la fusion, le volume augmente brusquement dans le rapport de 1,0956 à 1,1504; au-dessus du point de fusion, la dilatation est uniforme et le coefficient de dilatation égal à 0,000527.

Cire. — La cire employée était de la cire d'abeille blanchie. A l'état solide, la dilatation est très-loin d'être uniforme, et le volume est représenté par la formule

$$V = 1 + 0{,}0010700\,t - 0{,}00005580\,1\,t^2 + 0{,}0000012237\,t^3;$$

la fusion a lieu à 64 degrés, et n'est accompagnée que d'un changement de volume insignifiant; au delà du point de

fusion, la dilatation est uniforme, et le coefficient de dilatation est égal à 0,000866.

Acide stéarique. — La dilatation de l'acide stéarique liquide a été déterminée, comme celle des liquides ordinaires, à l'aide d'un simple thermomètre à liquide. A l'état solide, l'acide stéarique est très-dilatable, et son volume peut être exprimé par

$$V = 1 + 0{,}001349\,0\,t - 0{,}000034007\,t^2 + 0{,}0000004418\,0\,t^3;$$

la fusion a lieu à 70 degrés, et est accompagnée d'un accroissement brusque de volume dans le rapport de 1 à 1,1100; au-dessus du point de fusion la dilatation est uniforme, et le coefficient de dilatation est égal à 0,000842.

Stéarine. — De 0 à 50 degrés, le volume de la stéarine est représenté par la formule

$$V = 1 + 0{,}000307\,85\,t - 0{,}000006\,1789\,t^2;$$

à 50 degrés, la stéarine éprouve le changement d'état physique qui a été signalé par M. Duffy, et son volume diminue brusquement dans le rapport de 1 à 0,9775; de 50 à 60 degrés, la stéarine se dilate dans le rapport de 1,0076 à 1,0759; à 60 degrés, elle se fond et augmente brusquement de volume dans le rapport de 1 à 1,0496; au-dessus du point de fusion, sa dilatation est uniforme, et son coefficient de dilatation est égal à 0,001038.

Glace. — M. Kopp s'est borné à déterminer la valeur de la contraction qui accompagne la fusion de la glace. Il a trouvé que cette contraction a lieu dans le rapport de 1 à 0,814; M. Brunner avait trouvé le rapport de 1 à 0,843.

Chlorure de calcium hydraté, $Ca\,Cl + 6\,HO$. — A l'état solide, la dilatation de ce sel est représentée par la formule

$$V = 1 + 0{,}000645\,1\,t - 0{,}000053\,77\,t^2 + 0{,}000001906\,t^3;$$

la fusion a lieu à 29 degrés, et est accompagnée d'un ac-

croissement brusque de volume dans le rapport de 1 à 1,0965; au delà du point de fusion, la dilatation est sensiblement uniforme, et le coefficient de dilatation est égal à 0,000490.

Phosphate de soude hydraté, $Ph\,O^5, \begin{matrix} 2\,Na\,O \\ HO \end{matrix} + 24\,HO$. — A l'état solide, la dilatation est représentée par la formule

$$V = 1 + 0{,}00008308\,9\,t - 0{,}00000470\,99\,t^2 + 0{,}00000001\,7974\,t^3;$$

la fusion a lieu à 35 degrés, et est accompagnée d'un accroissement brusque de volume dans le rapport de 1 à 1,0509; au delà du point de fusion, la dilatation est sensiblement uniforme, et le coefficient de dilatation est égal à 0,000435.

Hyposulfate de soude hydraté, $Na\,O, S^2\,O^2 + 5\,HO$. — A l'état solide, la dilatation peut se représenter par la formule

$$V = 1 + 0{,}0001324\,1\,t - 0{,}0000035618\,t^2 + 0{,}0000000\,88615\,t^3;$$

la fusion a lieu à 45 degrés, et est accompagnée d'un accroissement brusque de volume dans le rapport de 1 à 1,0510; au delà du point de fusion, la dilatation est sensiblement uniforme, et le coefficient de dilatation est égal à 0,000453.

Les trois exemples qui précèdent font voir que la présence d'une grande quantité d'eau dans certains sels, tout en leur donnant une extrême fusibilité, ne leur communique pas la propriété que possède la glace de se contracter en se liquéfiant.

Alliage fusible de Henri Rose (2 parties de bismuth, 1 partie de plomb et 1 partie d'étain). — Les expériences de M. Kopp ont confirmé les anciennes expériences d'Erman. Cet alliage présente à l'état solide un maximum de

dilatation vers la température de 60 degrés; son volume va ensuite en diminuant jusqu'à 95 degrés; la fusion a lieu vers cette température, et est accompagnée d'un accroissement très-rapide, mais non subit, de volume; à l'état liquide, la dilatation est uniforme. On peut représenter le volume à l'état solide par la formule

$$V = 1 + 0{,}000067847\,t - 0{,}000001815 8\,t^2 + 0{,}000000055307\,t^3 - 0{,}000000000 5256\,t^4.$$

A l'état liquide, le coefficient de dilatation est égal à 0,000448.

SUR LES COMBINAISONS NEUTRES DES MATIÈRES SUCRÉES AVEC LES ACIDES;

PAR M. MARCELLIN BERTHELOT.

SECOND MÉMOIRE.

MANNITE.

1. Dans l'étude des principes immédiats des êtres vivants, on rencontre un grand nombre de substances caractérisées par leur aptitude à se scinder en composés plus simples. Ces derniers se produisent à la fois sous l'influence des ferments et sous l'influence des réactifs. Réunis, ils représentent la composition du corps primitif, accru d'ordinaire ou diminué des éléments de l'eau.

Les corps gras neutres offrent l'exemple le plus connu et le plus général de cette classe de substances. Sous les influences les plus diverses, alcalis, acides, eau, alcool, ferments, ils se résolvent en acides gras et glycérine, avec fixation des éléments de l'eau. Des dédoublements analogues ont été observés dans l'étude de principes très-variés. Ainsi la populine peut se partager en acide benzoïque et salicine, susceptible elle-même de former du sucre et de la saligénine; l'amygdaline, plus complexe encore, donne naissance, par une série de dédoublements successifs, à quatre composés distincts, savoir : le sucre, l'essence d'amandes amères, l'acide formique et l'ammoniaque. La plupart des matières colorantes, des substances astringentes contenues dans les végétaux, renferment des principes analogues; le sucre qui se forme dans le foie paraît également dériver d'une combinaison complexe du même ordre que toutes celles qui précèdent.

2. La constitution de ces divers principes immédiats peut s'expliquer de deux manières. Plusieurs chimistes ont pensé que la substance primitive est détruite sans retour par la décomposition qu'elle subit; les corps auxquels elle

donne naissance ne présentent avec elle aucune relation nécessaire et indépendante du réactif spécial qui en provoque la formation. Au contraire, on peut soutenir que cette décomposition n'est, dans la plupart des cas, qu'un simple dédoublement : elle se borne à mettre en liberté des corps préexistants et intimement combinés les uns avec les autres. Souvent même, quand la combinaison complexe se décompose, ses divers éléments demeurent unis deux à deux, trois à trois, etc., et ne deviennent libres que par une série graduelle de dédoublements. Dans les cas où l'action des réactifs modifie la combinaison autrement que par simple fixation ou soustraction d'eau, elle ne s'exerce pas d'une manière accidentelle ; mais, comme le prouvent les métamorphoses des corps gras et celles de la salicine, cette action des réactifs peut toujours s'expliquer par l'influence distincte qu'exercent les agents chimiques sur chacun des composés préexistants.

En un mot, d'après le second point de vue, la constitution des principes immédiats analogues aux corps gras, à l'amygdaline, à la populine, etc., se rattacherait aux mêmes idées que la constitution des éthers composés.

3. Si l'analyse rend probable une telle constitution, c'est par les procédés de synthèse qu'elle doit être démontrée.

En m'appuyant sur les idées et sur les expériences développées par M. Chevreul dans ses *Recherches sur les corps gras d'origine animale*, et sur les faits déjà observés par M. Pelouze, j'ai réussi à établir complétement, par voie de synthèse, la constitution réelle des corps gras neutres, et à étendre à la glycérine la théorie des éthers généralisée. Si l'on me permet de désigner sous le nom général d'*alcools* tous les corps susceptibles de former avec les acides des composés neutres analogues aux éthers, je dirai que la glycérine est un alcool triatomique, car elle forme avec les acides trois séries distinctes de combinaisons neutres analogues

aux éthers composés; les corps gras naturels sont identiques avec les combinaisons formées entre 3 équivalents d'acide gras et 1 équivalent de glycérine.

Dans les présentes recherches, j'étends les mêmes idées aux diverses substances sucrées naturelles. En s'appuyant sur ces idées, et par de simples modifications dans les manipulations, on arrivera sans doute avant peu à reconstituer les principes immédiats complexes des végétaux au moyen des composés plus simples que l'analyse y met en évidence.

4. Si j'ai été conduit à étendre aux matières sucrées les résultats obtenus avec la glycérine, c'est en raison des caractères suivants, communs pour la plupart à la glycérine et aux matières sucrées. Toutes ces substances sont neutres, sucrées, très-solubles dans l'eau. La chaleur, les alcalis, l'acide nitrique, les décomposent d'une manière semblable. Le carbone contenu dans leur équivalent est un multiple de 6; elles renferment environ moitié de leur poids d'oxygène; et l'hydrogène s'y trouve tantôt dans la proportion convenable pour produire de l'eau avec l'oxygène du composé, tantôt en léger excès sur cette proportion. Toutes les matières sucrées forment avec les bases énergiques des combinaisons particulières. J'ajouterai que les matières sucrées s'unissent aux acides en plusieurs proportions, de façon à donner naissance à des combinaisons neutres analogues aux corps gras. Les combinaisons neutres de l'ordre le plus élevé renferment en général un équivalent d'acide pour chaque double équivalent de carbone contenu dans la matière sucrée.

D'après cet ensemble de propriétés, les substances sucrées, leurs dérivés et les corps neutres essentiels du règne végétal auxquels elles se rattachent, me paraissent constituer un groupe naturel de composés chimiques, analogue au groupe des corps dérivés des carbures d'hydrogène et des alcools.

5. Les matières sucrées peuvent se partager en deux grandes catégories dont la stabilité est très-différente. La première comprend la glycérine, la mannite, la dulcine, la pinite, la quercite, l'érythroglucine, etc., tous composés assez stables, en général plus ou moins volatils, susceptibles de résister à l'influence d'une température de 200 à 250 degrés, ainsi qu'à l'action des acides et des alcalis puissants, à la température de 100 degrés. Toutes ces substances renferment un excès d'hydrogène sur la proportion nécessaire pour former de l'eau avec leur oxygène.

La seconde catégorie renferme les sucres fermentescibles directement ou indirectement au contact de la levûre (sucre de cannes, sucre de fruits, glucoses, sucre de lait, glucose lactique, mélitose, etc.), et les corps isomères non susceptibles d'éprouver au contact de la levûre la fermentation alcoolique (sorbine, eucalyne, etc.). Toutes ces substances sont détruites sous l'influence d'une température de 200 degrés; les acides minéraux énergiques les décomposent à 100 degrés, et la plupart sont altérées à la même température sous l'influence des alcalis. Tous ces corps renferment l'hydrogène et l'oxygène dans les proportions nécessaires pour former de l'eau.

6. Dans le présent travail, je décrirai seulement les combinaisons que forment les acides avec la mannite, l'une des substances sucrées du premier groupe.

La production de ces combinaisons s'exécute d'ordinaire en chauffant entre 200 et 250 degrés pendant plusieurs heures l'acide et la substance sucrée. Ce procédé s'applique à tous les corps sucrés analogues, tels que la dulcine, la pinite, la quercite, etc.; il a été décrit avec détails dans le Mémoire relatif aux combinaisons de la glycérine avec les acides.

Je ne reviendrai pas sur ces dernières combinaisons; mais je développerai successivement mes expériences sur les composés analogues auxquels donnent naissance la mannite, la dulcine, la quercite, la pinite et l'érythroglucine.

MANNITE.

Avant d'exposer les expériences relatives aux combinaisons de la mannite et des acides, je résumerai ici, d'après mes observations personnelles, l'histoire de la mannite ; j'y joindrai celle de la mannitane, substance qui joue un rôle essentieldans ces combinaisons, et celle du mannide : ces deux corps dérivent de la mannite par élimination d'eau.

PREMIÈRE PARTIE.

I.— *Mannite :* $C^{12}H^{14}O^{12} = 2C^6H^7O^6 = 2(C^6H^6O^5, HO)$.

1. La mannite, découverte par Proust (1), s'extrait de la manne, exsudation fournie par diverses espèces de frênes. On l'a trouvée également dans plusieurs autres végétaux (2). La mannite se forme parfois dans des conditions que l'on ne sait pas jusqu'à présent réaliser à volonté, par exemple durant les fermentations lentes du sucre (fermentations visqueuse, lactique, etc.) (3).

2. Elle cristallise en prismes rhomboïdaux droits (4), d'ordinaire très-fins, doués d'un éclat soyeux, et fréquemment réunis en groupes radiés groupés autour d'un centre commun. Son goût est faiblement sucré. Elle ne possède pas de pouvoir rotatoire.

100 parties d'eau dissolvent à 18 degrés 15,6 de mannite ; à 23 degrés, 18,5. Cette solution ne devient pas sirupeuse par l'évaporation spontanée (5). 100 parties d'alcool d'une

(1) *Annales de Chimie*, t. LVII, 143, 144 (1806). Les expériences et surtout les remarques de Proust sont peu concluantes ; il ne paraît pas se former une idée nette des caractères propres à définir un principe immédiat.

(2) *Voir* Gerhardt, *Traité de Chimie organique* (1854), tome II, page 573, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVI, page 83.

(3) J'ai cité ailleurs (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 85) les observations de ce genre que j'ai pu recueillir.

(4) Schabus, *Bestimmung der Krystallgestalten*, etc. (1855), page 87, et figures 81, 82.

(5) La mannite, traitée à froid par l'eau, s'y dissout parfois en proportion beaucoup plus forte que ne l'indiquent les nombres inscrits ci-dessus : ainsi

densité de 0,8985 dissolvent à 15 degrés 1,2 de mannite, et 100 parties d'alcool absolu, à 14 degrés, 0,07 de mannite. Si l'on abandonne la mannite dans une atmosphère saturée d'humidité, son poids n'augmente que de 2 pour 100.

3. La mannite fond, entre 160 et 165 degrés (1), en un liquide incolore, lequel recristallise par refroidissement. Elle peut demeurer liquide à 140 degrés. Si on la maintient en fusion pendant quelque temps, elle se sublime en très-petite quantité, et vient se condenser dans le col de la cornue; dissoute dans l'eau, la portion sublimée recristallise avec ses caractères ordinaires. Si l'on continue d'élever la température, la mannite entre en ébullition vers 200 degrés, en dégageant une eau odorante et se colorant un peu. Une portion de la mannite se change par là en mannitane (*voyez* page 307); mais la plus grande partie demeure inaltérée. On peut même chauffer la mannite dans des tubes fermés à la lampe jusqu'à 250 degrés, sans l'altérer notablement; il se forme seulement un peu de mannitane. La partie inaltérée recristallise avec ses caractères ordinaires. Si l'on élève encore davantage la température, la mannite se boursoufle et se décompose, en laissant dans la cornue un notable résidu charbonneux. On retrouve un peu de mannite cristallisée dans les premiers produits de cette distillation. Sur une lame de platine, on peut volatiliser presque entièrement une petite quantité de mannite. Malgré

---

100 parties d'eau peuvent dissoudre jusqu'à 30 parties de mannite à 18 degrés, mais les solutions ainsi obtenues ne sont ni stables, ni à proportions fixes (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVI, page 85). Ce phénomène est analogue à ceux que présentent les dissolutions aqueuses de sucre de lait (Dubrunfaut, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XLII, page 229; 1856); il semble que la mannite cristallisée soit dans un état moléculaire distinct de celui de la mannite dissoute.

(1) 166-162 degrés. Favre, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XI, page 76.

cette volatilité sensible, la mannite peut être chauffée à 120 degrés pendant plusieurs heures sans changer de poids.

4. La mannite n'éprouve pas la fermentation alcoolique au contact de la levûre de bière; mais, au contact de certains ferments, elle peut se changer en alcool, acide carbonique et hydrogène. Elle peut subir les fermentations lactique (1) et butyrique.

5. Chauffée à 100 degrés pendant quelques heures en présence de la potasse ou de la baryte, elle n'éprouve aucune altération et peut recristalliser. L'ammoniaque ne la colore pas, même à la longue. La mannite ne réduit pas le tartrate cupropotassique, même après avoir bouilli avec de l'acide sulfurique dilué. Sa solution aqueuse concentrée dissout la chaux en quantité notable (2); le liquide, porté à l'ébullition, donne lieu à un abondant précipité, lequel se redissout lentement par le refroidissement.

La mannite n'est pas précipitée par l'acétate de plomb tribasique; mais l'acétate de plomb ammoniacal précipite une solution concentrée de mannite (3).

6. La mannite, chauffée à 100 degrés avec l'acide sulfurique concentré, se colore à peine et forme une combinaison particulière. Elle n'absorbe pas sensiblement, même à 100 degrés, le gaz chlorhydrique. Chauffée avec l'acide chlorhydrique concentré à 100 degrés, pendant deux heures, elle n'est pas altérée, et recristallise par simple évaporation; mais, si on la fait bouillir pendant plusieurs jours avec l'acide chlorhydrique fumant, il se forme une certaine quantité de mannitane. En opérant ainsi, à 100 degrés, dans des matras fermés à la lampe, j'ai obtenu un composé de mannite et d'acide chlorhydrique.

---

(1) FREMY, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome IX, page 16 (1839).

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVI, page 177.

(3) FAVRE, *loco citato*, page 72.

Chauffée pendant plusieurs heures entre 200 à 250 degrés, avec les acides acétique, butyrique, benzoïque, stéarique, etc., la mannite forme des combinaisons neutres, semblables aux corps gras neutres. La proportion de mannite qui se combine ainsi n'est jamais considérable. A 100 degrés, on n'obtient que des traces de ces mêmes combinaisons. Le concours de l'acide sulfurique peut en provoquer à froid la formation, du moins en opérant avec l'acide butyrique; mais le composé ainsi formé retient, combinée à l'état neutre, une portion de l'acide sulfurique auxiliaire.

L'acide tartrique forme, à 100 degrés, de l'acide mannitartrique; l'acide phosphorique, à 150 degrés, de l'acide manniphosphorique, très-peu abondant.

L'acide nitrique fumant, mêlé d'acide sulfurique, produit facilement et en abondance de la mannite nitrique. L'acide azotique ordinaire change la mannite d'abord en un acide analogue ou identique à l'acide saccharique, puis en acide oxalique.

La mannite, chauffée avec l'iodure de phosphore (PI^2), est violemment décomposée avec formation d'une substance charbonneuse très-abondante, d'une trace de gaz inflammable, et d'un liquide distinct du propylène iodé et doué d'une odeur analogue à l'acétone.

7. La composition et la formule de la mannite ont été fixées par M. Liebig (1). Cette substance doit se représenter par la formule

$$C^6 H^7 O^6$$

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LV, page 140 (1833). *Voir* les analyses antérieures de Saussure et de Proust dans Thenard, *Traité de Chimie*, t. IV, p. 377 (1835), et celles d'Oppermann, dans Berzelius, *Jahresbericht*, t. XII, p. 228 (1831).

ou, si l'on aime mieux, $C^{12}H^{14}O^{12}$ (1). M. Favre a confirmé cette formule par l'analyse des composés plombiques ($C^6H^5O^4$, 2PbO et $C^6H^5O^4$, 3PbO) et sulfurique ($C^6H^5O^4$, $2SO^3$, 4PbO) de la mannite (2).

MM. Knop et Schnedermann ont obtenu un autre composé d'acide sulfurique et de mannite : les sels qu'il forme répondent à la formule $C^{12}M^{11}M^3O^{12}$, $6SO^3$ (3). Depuis, divers expérimentateurs ont étudié les combinaisons de mannite et d'acide nitrique, combinaisons regardées tantôt comme des composés nitrés, tantôt comme des nitrates (4). Je reviendrai sur ces combinaisons sulfuriques et nitriques.

M. Riegel a observé quelques combinaisons de la mannite avec les bases (potasse, chaux, baryte, strontiane,

---

(1) La formule $C^6H^7O^6$ représente fort bien toutes les réactions de la mannite; elle est confirmée par l'étude de la mannitane et des combinaisons de la mannite avec les acides; l'étude de certains corps, notamment du composé sulfurique de MM. Knop et Schnedermann, pourrait conduire à la doubler, à moins que l'on ne préfère regarder ce composé comme produit par 2 équivalents de mannite.

La même incertitude existe pour les autres matières sucrées et même pour la glycérine; tous ces corps se représentent par une formule dont le carbone est un multiple de 6; mais la valeur du multiple varie suivant les combinaisons et les réactions. Du reste, ces incertitudes ne sont qu'apparentes, et tiennent à la notion même de l'équivalent chimique.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XI, page 72 (1844).

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LI, page 134. *Rapport annuel* présenté le... 1845 par Berzelius, traduction française, page 328. Knop, dans *Jahresbericht von J. Liebig*, für 1849, p. 469.

(4) Flores Domonte et Menard, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXIV, p. 390 (1847). Ils représentent cette substance par $C^{12}H^9O^7$, $5AzO^5$ que Stenhouse préfère écrire $C^{12}H^9(AzO^4)^5O^{12}$. — Sobrero, même recueil, t. XXV, p. 122 (1847) — Svanberg et Staaf, dans Svanberg, *Jahresb.*, t. XXVIII, p. 360 (1847). — La combinaison qu'ils ont analysée renfermait $C^{12}H^9O^9$, $4AzO^5$. — Knop, *Jahresb. von J. Liebig für* 1849, p. 467. — Reinsch, même recueil, p. 469. — Strecker, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LXXIII, p. 59 (1849), représente ses analyses par la formule $C^8H^4(AzO^4)^3O^6$. Cette formule a été généralement adoptée.

magnésie, oxyde de plomb); il a obtenu un composé de mannite et de chlorure de sodium (1).

Enfin M. Knop (2) a signalé l'existence d'une combinaison entre la mannite et l'acide formique, combinaison très-instable et plutôt analogue aux hydrates salins qu'aux composés neutres et stables que je vais décrire.

II. — *Mannitane* : $C^{12}H^{12}O^{10} = 2C^6H^6O^5$.

1. La mannitane se prépare :

1°. En décomposant les combinaisons mannitiques par l'eau, par l'alcool, par les acides ou par les alcalis. Quelques exemples montreront comment on peut l'isoler dans ces divers cas, en profitant de sa neutralité, de sa solubilité dans l'eau et dans l'alcool absolu et de son insolubilité dans l'éther.

(*a*). Préparation par l'eau. La mannite stéarique (*voir* plus loin) a été chauffée avec de l'eau à 240 degrés pendant quelques heures, dans un tube fermé à la lampe. Puis on a évaporé la liqueur aqueuse au bain-marie, repris le résidu par l'alcool absolu et évaporé de nouveau ; la substance obtenue par ce dernier traitement est la mannitane.

(*b*). Par les alcalis. La mannite acétique a été chauffée à 100 degrés avec une solution aqueuse de baryte jusqu'à saponification complète. Puis on a neutralisé l'excès de baryte libre par l'acide sulfurique, filtré, évaporé au bain-marie, repris par l'alcool, pour séparer l'acétate de baryte, évaporé de nouveau, repris par l'alcool absolu et évaporé.

Avec la mannite butyrique le traitement est un peu différent. On saponifie par la baryte, on évapore à sec, on

(1) Berzelius, *Rapport annuel*, présenté le... 1842, traduction française, page 160. M. Riegel admet les formules $C^6H^7O^6$, PbO et $C^{12}H^{14}O^{12}$, NaCl pour les combinaisons de la mannite avec l'oxyde de plomb et le chlorure de sodium. D'autres chimistes n'ont pas réussi à préparer le dernier composé.

(2) *Jahresb. von J. Liebig fur* 1849, pages 467 et 469.

reprend par un excès d'acide sulfurique dilué, on épuise par l'éther qui enlève l'acide butyrique; on précipite l'excès d'acide sulfurique par la baryte, l'excès de baryte par l'acide carbonique, on évapore et on reprend par l'alcool absolu.

Dans une autre expérience, on a saponifié la mannite butyrique par l'oxyde de plomb, repris par l'eau, traité par l'hydrogène sulfuré la solution aqueuse pour précipiter l'oxyde de plomb dissous, évaporé à sec, lavé le résidu à l'éther pour enlever l'acide butyrique, traité par l'alcool le résidu insoluble dans l'éther, évaporé, et repris par l'alcool absolu.

(*c*). Par les acides et l'alcool. La mannite benzoïque a été dissoute dans l'alcool absolu; on a ajouté à la liqueur un peu d'acide chlorhydrique fumant et abandonné le tout pendant huit à dix jours à la température ordinaire. Puis on a étendu d'eau, filtré, évaporé au bain-marie, lavé le résidu à l'éther, traité la partie insoluble dans l'éther par l'oxyde d'argent humide, filtré, évaporé et repris par l'alcool absolu.

2°. En chauffant la mannite vers 200 degrés. Voici comment j'ai opéré : j'ai chauffé et fondu sur une lampe à alcool de la mannite contenue dans une petite capsule; j'agitais continuellement avec un thermomètre la matière fondue. Entre 180 et 200 degrés, une vive ébullition s'est produite et des vapeurs d'eau légèrement odorantes se sont dégagées (1). En même temps, la mannite s'est colorée sensiblement; j'ai prolongé cette ébullition pendant quelques minutes en évitant avec soin que la température ne s'élevât au-dessus de 200 degrés. Puis j'ai laissé refroidir; la masse fondue n'a pas tardé à recristalliser. Je l'ai dissoute dans l'eau et j'en ai séparé par cristallisation une grande quantité de mannite inaltérée. Les dernières eaux mères ont été évaporées à sec, au bain-marie; j'ai repris

(1) J'ai vérifié la nature de cette eau en opérant dans une cornue.

par l'alcool absolu, évaporé, traité à 100 degrés pendant quelques heures par l'oxyde de plomb, repris par l'alcool absolu; puis j'ai étendu d'eau la liqueur et j'ai précipité par l'hydrogène sulfuré un peu d'oxyde de plomb dissous; j'ai évaporé de nouveau au bain-marie, repris une dernière fois par l'alcool absolu, évaporé et desséché à 120 degrés. La substance ainsi obtenue est la mannitane.

3°. En chauffant la mannite avec l'acide chlorhydrique concentré ou avec un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool.

(*a*). On a fait bouillir pendant cinquante-neuf heures dans un matras à long col une dissolution de mannite dans l'acide chlorhydrique fumant; puis on a évaporé la liqueur à sec au bain-marie. On a fait digérer avec l'oxyde de plomb, repris par l'alcool, traité par l'hydrogène sulfuré et repris par l'alcool absolu le résidu sirupeux. Il s'est dissous très-lentement et la solution n'a pas tardé à se troubler et à déposer des cristaux de mannite. On l'a filtrée et évaporée; on a lavé le résidu à l'éther et on l'a redissous dans l'alcool absolu.

(*b*). On a dissous la mannite dans un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique; on a placé cette dissolution dans un matras fermé à la lampe et on a chauffé à 100 degrés pendant soixante heures. Puis on a ouvert le matras : la liqueur s'était séparée en deux couches, l'une aqueuse, l'autre formée surtout d'éther chlorhydrique. On a évaporé la liqueur aqueuse au bain-marie, lavé le résidu à l'éther et purifié comme précédemment (1) la mannitane.

La mannitane est une substance neutre, sirupeuse, à peine liquide, douée d'un goût légèrement sucré. Il est difficile de l'obtenir tout à fait incolore. Elle est insoluble dans l'éther, extrêmement soluble dans l'eau et dans l'al-

(1) Une grande partie de la mannite employée a été obtenue de nouveau sous sa forme cristalline ordinaire et avec sa solubilité normale; car 100 parties d'une solution saturée à 18° de cette mannite renfermaient. 13,8
et 100 parties » de mannite ordinaire..... 13,5

cool absolu. Pour vérifier cette dernière propriété avec la mannitane séchée à 120 degrés, il faut la faire digérer à froid avec l'alcool absolu pendant quelque temps; car le mélange s'opère lentement en raison de l'état physique du corps à dissoudre.

2. Voici quels résultats a fournis l'analyse de la mannitane desséchée à 120 degrés.

I. Substance préparée en saponifiant par la baryte la mannite acétique :

C.....	43,3
H.....	7,5

II. Substance préparée en saponifiant par la baryte la mannite benzoïque :

C.....	44,3
H.....	7,1

III. Substance obtenue en chauffant la mannite entre 180 et 200 degrés :

C.....	43,1
H.....	7,2

IV. Substance obtenue en faisant bouillir la mannite avec l'acide chlorhydrique fumant (1) :

C.....	44,5
H.....	7,2

La formule

$$C^6H^6O^5$$

exige :

C.....	43,9
H.....	7,3

3. La mannitane, soumise à l'action de la chaleur, se volatilise en partie; elle paraît déjà un peu volatile à 140 degrés. Si on la chauffe fortement au contact de l'air, elle

(1) Cette substance ne renfermait pas de chlore.

répand une odeur de caramel, brûle avec une flamme rougeâtre, et laisse un peu de charbon d'une combustion facile.

4. Abandonnée pendant longtemps au contact de l'air, elle tombe en déliquescence et finit au bout de quelques semaines par régénérer des cristaux de mannite. Cette transformation n'a jamais été totale dans mes expériences.

On peut l'obtenir avec plus de célérité en faisant digérer à 100 degrés la mannitane avec de l'hydrate de baryte ou de l'oxyde de plomb ; on la rend également plus rapide en dissolvant à froid la mannitane dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool.

C'est sans doute en raison de cette transformation consécutive que la mannitane obtenue en saponifiant les combinaisons mannitiques est toujours mêlée de quelques cristaux de mannite. La proportion de la mannite ainsi régénérée est d'autant plus notable que les traitements par les alcalis ont été prolongés davantage. Aussi, si l'on veut obtenir la mannitane, il est nécessaire de la purifier par des digestions prolongées et réitérées avec l'alcool absolu.

5. La mannitane traitée à 100 degrés par l'acide sulfurique concentré forme une combinaison particulière fort stable et dont le sel de baryte est soluble dans l'eau. Ce sel, desséché à 120 degrés, se décompose et noircit avec mise en liberté d'acide sulfurique.

La mannitane chauffée à 250 degrés avec les acides benzoïque et stéarique a reproduit les mêmes combinaisons neutres que la mannite. Cette expérience a été faite séparément avec de la mannitane préparée par chacun des trois procédés indiqués.

Chauffée avec l'iodure de phosphore (PI^2), la mannitane se carbonise en grande partie, en même temps qu'il se dégage une petite quantité d'un gaz inflammable, mais insoluble dans l'acide sulfurique; une huile volatile particulière, distincte du propylène iodé, se forme dans cette réaction.

6. Les diverses conditions dans lesquelles la mannitane prend naissance méritent d'être discutées avec soin, car elles se rattachent aux principes généraux de la chimie organique et particulièrement à ceux qui président à la formation des composés qui font l'objet du présent Mémoire.

1°. La mannitane a été obtenue en déshydratant la mannite sous l'influence d'une température de 180 à 200 degrés. Ce procédé de préparation montre que la mannite obéit à cette tendance générale en vertu de laquelle les substances organiques exposées à une température convenable perdent simplement les éléments de l'eau et forment de nouvelles substances définies. C'est ainsi que l'alcool chauffé au rouge produit du gaz oléfiant; c'est ainsi que l'acide tartrique, l'acide lactique, l'acide succinique, etc., donnent naissance à l'acide tartique anhydre, à l'acide lactique anhydre et au lactide, à l'acide succinique anhydre, etc. De même les sels ammoniacaux, sous l'influence de la chaleur, se changent en amides.

La mannite obéit à la même tendance; de plus, le composé nouveau qui en dérive présente la même aptitude spéciale aux divers corps cités plus haut : il peut régénérer la mannite primitive en fixant les éléments de l'eau.

2°. On sait que les acides énergiques agissent fréquemment sur les composés organiques en déterminant la séparation de ces mêmes éléments de l'eau : leur action se rapproche sous ce rapport de celle de la chaleur. Pour montrer la généralité de ce phénomène, il suffira de rappeler la formation de l'éther et du gaz oléfiant aux dépens de l'alcool soumis à l'influence de l'acide sulfurique; la transformation de l'acide formique en oxyde de carbone par cette même influence; la production des nitriles au moyen des sels ammoniacaux et de l'acide phosphorique, etc.

Ces analogies m'ont conduit à préparer la mannitane

en traitant la mannite cristallisée par l'acide chlorhydrique concentré.

3°. La mannitane se forme également en saponifiant les combinaisons neutres auxquelles donne naissance la réaction des acides sur la mannite : quel que soit l'agent de la saponification, baryte, oxyde de plomb à 100 degrés, eau à 240 degrés, acide chlorhydrique mêlé d'alcool à froid, la substance mise en liberté est toujours la même : c'est la mannitane. D'ailleurs elle est apte à régénérer une combinaison neutre du même ordre que celle qui lui a donné naissance. D'où il résulte que c'est la mannitane et non la mannite qui remplit dans ces combinaisons le rôle que joue l'alcool vis-à-vis des éthers, et la glycérine vis-à-vis des corps gras neutres.

Ce résultat inattendu est confirmé par l'analyse des combinaisons neutres qui résultent de l'union de la mannite avec les acides. En effet, toutes ces combinaisons peuvent se représenter, au moyen de la mannitane et des acides, exactement de la même manière que les corps gras neutres se représentent au moyen de la glycérine et des acides. Si l'on faisait intervenir dans l'équation représentative de ces corps la mannite cristallisée, il faudrait admettre un nombre d'équivalents d'eau éliminés contraire aux analogies; de plus, la formation de ces corps et leur saponification ne pourraient plus s'exprimer par une seule et même équation.

III. — *Mannide* : $C^{12}H^{10}O^{8} = 2\,C^{6}H^{5}O^{4}$.

1. La mannitane ne paraît pas être le seul composé auquel donne naissance la mannite en perdant les éléments de l'eau : j'ai obtenu une autre substance dont la composition et les propriétés indiquent une constitution analogue. Toutefois ce dernier corps n'ayant été préparé qu'une seule fois et dans des circonstances particulières, je ne veux pas me prononcer ici d'une manière absolue sur sa nature réelle.

Ces réserves faites, voici comment je l'ai obtenu. Ayant fait réagir, entre 200 et 250 degrés dans des tubes fermés à la lampe, l'acide butyrique sur la mannite, j'ai décanté le liquide butyrique contenu dans les tubes (*voir* Mannite butyrique) : au fond des tubes se trouvait une grande quantité de mannite cristallisée, imprégnée d'une substance liquide. J'ai dissous dans l'eau ces deux derniers produits, évaporé, repris par l'alcool absolu (1), évaporé de nouveau, épuisé le résidu par l'éther, repris par l'alcool absolu, etc. J'ai ainsi obtenu le mannide.

C'est une substance sirupeuse, à peine liquide, douée d'un goût sucré, puis amer, très-soluble à froid dans l'eau et dans l'alcool absolu.

2. Séché à 120 degrés, le mannide renferme :

C.....	48,7
H.....	7,3

La formule

$$C^6H^5O^4$$

exige :

C.....	49,3
H.....	6,9

On voit que ce corps possède la même composition que

---

(1) La portion solide insoluble dans ce menstrue a été soumise à une cristallisation dans l'eau ; elle s'est présentée sous la forme d'un corps beaucoup plus dur que la mannite et d'un aspect différent. Cependant il n'en diffère pas en réalité, car il renferme :

C.....	39,1
H.....	7,6

et de plus, abandonné sous une couche d'eau, il éprouve peu à peu une sorte de transformation et reprend l'aspect ordinaire de la mannite ; il présente alors la même solubilité dans l'eau, car 100 parties d'une solution aqueuse de ce corps, saturée à 23 degrés, en renferment..... 16,1
Or 100 parties d'une solut. de mannite saturée à 23 degrés en renferment. 15,6
(*Voyez* un phénomène analogue signalé par MM. Pelouze et Liebig : *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXIII, page 138.)

la mannite unie à l'oxyde de plomb dans les expériences de M. Favre.

3. Le mannide est neutre. Chauffé à 140 degrés, il émet une vapeur très-visible; il paraît même sensiblement volatil à 100 degrés. Chauffé sur une lame de platine, il s'évapore presque entièrement sans décomposition apparente. Il est extrêmement déliquescent et absorbe à l'air libre, en douze heures, plus de 40 pour 100 de son poids d'eau. Dans une atmosphère saturée d'humidité, cette absorption peut s'élever en quatre jours jusqu'à 80 pour 100. Toutefois, si l'on abandonne le mannide à l'air pendant quelques semaines, le poids de l'eau qu'il a d'abord absorbée diminue peu à peu. En même temps se forment lentement des cristaux de mannite ordinaire dont la nature a été vérifiée par l'analyse et par l'examen microscopique.

4. Le mannide, traité à 100 degrés par la baryte, fournit également un peu de mannite, sans éprouver rien d'analogue à une saponification. Ceci indique que ce corps n'est pas une combinaison d'acide butyrique et de mannite, point sur lequel j'avais d'abord conservé quelques doutes.

5. Chauffé à 200 degrés avec l'acide benzoïque, le mannide produit un composé neutre, soluble dans l'éther, semblable ou identique à la mannite benzoïque.

Maintenu à 100 degrés pendant quelques heures en contact avec l'acide sulfurique concentré, le mannide a formé une combinaison particulière dont le sel de baryte est soluble dans l'eau et incristallisable. La matière organique unie au sulfate de baryte et à l'acide sulfurique dans ce sel présente la composition du mannide, $C^6H^5O^4$, de même celle unie à l'acide sulfurique dans le mannisulfate examiné par M. Favre.

SECONDE PARTIE.

COMBINAISONS DE LA MANNITE AVEC LES ACIDES.

Ces combinaisons se produisent par l'union directe de la

mannite avec les acides, en général, sous l'influence prolongée d'une température de 200 à 250 degrés. C'est par ce même procédé que j'ai obtenu les combinaisons de la glycérine. On extrait et on purifie les combinaisons mannitiques de la même manière que les combinaisons glycériques, en profitant de leur neutralité, de leur résistance à l'action peu prolongée des alcalis, et de leur solubilité dans l'éther (1).

J'ai préparé les composés acétique, butyriques, palmitique, stéariques, oléique, benzoïques, chlorhydrique, phosphorique, tartrique; j'ajouterai quelques remarques sur les composés nitriques et sulfuriques et l'étude d'un composé alcoolique.

I. — *Mannite acétique.*

$$C^{10}H^{8}\ O^{7} = C^{6}H^{6}O^{5} + C^{4}H^{4}O^{4} - 2HO,$$
$$C^{20}H^{16}O^{14} = C^{12}H^{12}O^{10} + 2C^{4}H^{4}O^{4} - 4HO\ (2).$$

1. Ce composé s'obtient en chauffant entre 200 et 220 degrés pendant quinze à vingt heures, dans des tubes fermés à la lampe, la mannite et l'acide acétique cristallisable.

Cela fait, on ouvre les tubes, dans lesquels aucun gaz ne s'est développé, et on en verse peu à peu le contenu dans une large éprouvette à demi remplie par une dissolution concentrée de carbonate de soude. Quand la saturation est terminée, on ajoute à la liqueur un morceau de potasse, puis on l'agite à froid avec de l'éther. Au bout de quelques minutes, l'éther surnage, on le décante et on le fait digérer sur du noir animal. Après huit à dix traitements de ce genre, on filtre la solution éthérée et on l'évapore au

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLI, pages 307, 253, 221.

(2) Sur la représentation de ce corps et des autres composés mannitiques au moyen de la mannitane, *voyez* p. 312. Sur les deux systèmes de formules écrites ci-dessus, systèmes dont le second est identique avec le premier multiplié par 2, *voyez* page 305.

bain-marie : on obtient ainsi la mannite acétique. On la dessèche dans le vide sur un bain de sable chaud.

Sa production est en général peu abondante. Elle a lieu également à 100 degrés, mais à l'état de traces, même après un contact de cent heures. On forme immédiatement des traces d'un composé analogue ou identique en dissolvant la mannite dans un mélange d'acide acétique cristallisable et d'acide sulfurique.

La mannite acétique est un liquide neutre, sirupeux, d'une extrême amertume, inodore à froid, mais développant à chaud une odeur faible toute particulière et analogue à la fois à celle de la diacétine et à l'odeur vireuse des ombellifères. Cette substance est soluble dans l'éther, l'alcool et l'eau, insoluble dans le sulfure de carbone. L'éther l'enlève à l'eau.

2. D'après l'analyse, la mannite acétique renferme :

Première préparation.

C.....	48,9
H.....	6,8

Seconde préparation.

C.....	48,5
H.....	6,6

La formule

$$C^{10}H^{8}O^{7}$$

exige :

C.....	48,4
H.....	6,5

3. Pour contrôler cette formule, la mannite acétique a été saponifiée à 100 degrés dans un matras fermé à la lampe par un volume connu d'eau de baryte titrée. Cette saponification est très-lente. Au bout de cinquante heures d'action, on a ouvert le ballon, titré de nouveau le liquide en le neutralisant exactement par l'acide sulfurique, ajouté une

trace de baryte en excès, filtré, concentré au bain-marie, filtré de nouveau pour séparer un peu de carbonate de baryte, puis évaporé à sec au bain-marie, séché le résidu à 110 degrés et pesé. Le poids de la baryte neutralisée pendant la saponification indique le poids de l'acide acétique (1) régénéré aux dépens de la mannite acétique; de plus, l'évaporation à sec fournit les poids réunis de l'acétate de baryte et de la mannitane formée par saponification (2).

Comme contrôle, on a redissous dans l'eau ces deux substances et on a fait bouillir pendant longtemps la dissolution avec de l'acide sulfurique dilué, pour volatiliser l'acide acétique; puis on a précipité l'acide sulfurique par la baryte, séparé l'excès de baryte par l'acide carbonique, et évaporé à sec, ce qui fournit la mannitane isolée. Seulement, durant ces traitements prolongés, elle repasse en grande partie à l'état de mannite, ce que l'on constate aisément tant par son aspect que par son accroissement de poids (3).

En opérant comme il vient d'être dit, on a obtenu :

Pour 100 parties de mannite acétique.		100,0
Acide acétique.....		46,1
Acétate de baryte et mannitane réunis...	169,5	
Mannitane en grande partie transformée en mannite.....		74,4
		120,5
La formule $C^{10}H^8O^7$ exige pour 100 parties....		100,0
Acide acétique...		48,4
Acétate de baryte et mannitane réunis..	169,0	
Mannite.....		73,7
		122,1

(1) Ceci exige une petite correction relative à l'alcalinité de l'acétate de baryte; on détermine sa valeur en dissolvant un poids égal de ce sel dans la même quantité d'eau.

(2) Ces produits ne doivent rien céder à l'éther, non plus que le sulfate de baryte resté sur les filtres, si la saponification est complète.

(3) Cette substance laissait de plus une petite quantité de cendres.

4. La mannite acétique, chauffée sur une lame de platine, se volatilise presque entièrement sans décomposition; elle ne laisse pas de cendres en quantité sensible. Chauffée dans un tube, elle se décompose et dégage une odeur de caramel.

5. Traitée par la baryte à 100 degrés, elle se saponifie très-lentement en régénérant de l'acide acétique et de la mannitane (*voir* plus haut). J'ai donné (page 309) l'analyse de la mannitane ainsi régénérée, isolée par des traitements rapides et purifiée par l'alcool absolu.

6. On peut faire bouillir pendant quelques minutes la mannite acétique dissoute dans l'eau, sans altérer sa neutralité. Si l'on abandonne à elle-même pendant plusieurs mois cette dissolution, faiblement alcoolisée, elle devient très-légèrement acide.

7. La mannite acétique, dissoute dans un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique fumant, se décompose à froid en quelques jours, avec formation d'éther acétique et de mannitane facile à isoler par une simple évaporation suivie d'un traitement par l'oxyde d'argent. Cette mannitane ainsi obtenue par une opération de courte durée est entièrement soluble dans l'alcool absolu; mais si on l'abandonne au contact de l'air pendant trois semaines, elle tombe en déliquescence et se remplit de cristaux de mannite.

MANNITES BUTYRIQUES.

J'ai obtenu deux combinaisons neutres entre la mannite et l'acide butyrique : la mannite monobutyrique et la mannite dibutyrique. Ces composés présentent un intérêt particulier, car ils possèdent tous les caractères des corps gras neutres et *ils dérivent entièrement du sucre*. On sait en effet que la mannite et l'acide butyrique peuvent être obtenus tous deux au moyen du sucre soumis à une fermentation lente.

II. — *Mannite monobutyrique.*

$$C^{14}H^{12}O^{7} = C^{8}H^{8}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{5} - 2HO,$$
$$C^{28}H^{24}O^{14} = 2C^{8}H^{8}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{10} - 4HO.$$

1. La mannite monobutyrique se prépare en faisant réagir à 200 degrés pendant dix heures l'acide butyrique sur la mannite. On isole ce corps exactement comme la mannite acétique (1); il s'obtient en plus grande quantité. A 100 degrés, il se forme en quantité sensible.

C'est un corps neutre, demi-liquide, très-visqueux, mêlé de cristaux microscopiques, semblable à l'oléine qui se fige. Si l'on examine au microscope une goutte de mannite monobutyrique, les cristaux ne prennent une forme appréciable que vers les limites du grossissement de l'instrument; ce sont alors de très-petites aiguilles groupées, courtes et fines, dont la masse est extrêmement faible par rapport à celle du liquide qui les entoure. Leur aspect rappelle celui de la margarine cristallisée au sein d'une huile. Je ne pense pas que la nature chimique de ces cristaux diffère de celle du liquide ambiant.

Chauffée légèrement, la mannite butyrique se liquéfie entièrement et devient plus fluide. Elle est insoluble dans l'eau, un peu soluble dans le sulfure de carbone, très-soluble dans l'éther et dans l'alcool froid. L'addition d'un volume d'eau précipite cette dernière dissolution diluée, mais si l'on porte le mélange à l'ébullition, tout se redissout; si l'on ajoute encore 3 volumes d'eau, la liqueur précipitée ne s'éclaircit plus, même par la chaleur.

La mannite butyrique possède un goût amer analogue à celui de la butyrine, mais plus prononcé peut-être. Inodore à froid, elle répand à chaud des vapeurs épaisses dont l'odeur est semblable à celle de la butyrine.

---

(1) Une partie de la mannite demeure non combinée et imprégnée de mannide, *voyez* page 312.

2. La mannite monobutyrique renferme :

Première préparation.

C..... 55,0
H..... 7,8

Seconde préparation.

C..... 54,7
H..... 7,9

La formule

$C^{14}H^{12}O^{7}$

exige :

C..... 55,3
H..... 7,9

3. Saponifiée par la baryte, la mannite monobutyrique a fourni (1) :

Acide butyrique.....	60,4
Mannitane (soluble dans l'alcool absolu)...	52,2
	112,6

Butyrate de baryte et mannitane réunis..... 159,0

La formule exige :

Acide butyrique.....	57,9
Mannitane.....	54,0
	111,9

Butyrate de baryte et mannitane réunis..... 156,1

(1) Cette opération a été exécutée comme il a été dit page 316. Seulement, après avoir pesé le butyrate de baryte et la mannitane réunis, on a ajouté de l'acide sulfurique dilué, enlevé l'acide butyrique par l'éther, précipité l'acide sulfurique par le carbonate de baryte et évaporé. Cette manière d'agir fournit la mannitane en peu de temps et prévient ainsi son hydratation.

Dans une autre opération on a saponifié par la baryte, précipité l'excès de baryte par l'acide carbonique, fait bouillir, puis précipité la baryte demeurée en solution par l'acide sulfurique et pesé le sulfate de baryte obtenu : son poids indique celui de l'acide butyrique. Puis on a isolé la mannitane comme il vient d'être dit.

4. La mannite butyrique, chauffée avec précaution sur une lame de platine, se volatilise en grande partie sous forme d'une vapeur épaisse. Puis elle noircit, brûle avec une flamme blanche très-éclairante et laisse un charbon combustible sans résidu sensible. Dans un tube, elle se carbonise, en répandant une odeur analogue à celle de l'acide tartrique brûlé.

5. La mannite monobutyrique est lentement saponifiée par la baryte ou par l'oxyde de plomb. Avec ce dernier corps, l'action est complète en quelques heures à 120 degrés. On obtient ainsi de l'acide butyrique (uni à la base employée) et de la mannitane. Ce dernier corps, abandonné au contact de l'air pendant quelques semaines, se transforme en grande partie en mannite cristallisée.

6. Abandonnée pendant quelques mois au contact d'une eau légèrement alcoolisée, la mannite monobutyrique acquiert une réaction acide peu prononcée. Bouillie avec de l'eau pendant quelques heures, elle s'acidifie sensiblement. Chauffée à 240 degrés avec de l'eau, elle se décompose en grande partie et fournit de la mannitane, transformable, au contact de l'atmosphère, en mannite cristallisée.

7. Traitée à froid par un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique fumant, la mannite monobutyrique forme de l'éther butyrique et de la mannitane, facile à isoler par une évaporation, un lavage éthéré et un traitement par l'oxyde d'argent. Cette mannitane a reproduit lentement de la mannite cristallisée.

III. — *Mannite dibutyrique.*

$$C^{22}H^{18}O^{9} = 2C^{8}H^{8}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{5} - 4HO,$$
$$C^{44}H^{36}O^{18} = 4C^{8}H^{8}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{10} - 8HO.$$

1. La mannite dibutyrique se prépare en faisant réagir entre 200 et 250 degrés un excès d'acide butyrique sur la mannite monobutyrique. On l'extrait et on la purifie comme la mannite acétique.

C'est un liquide neutre, incolore, amer, assez fluide, soluble dans l'alcool, mais précipitable par l'eau de cette solution, même très-diluée.

2. Elle renferme:

C.....	59,8
H.....	8,2

La formule

$$C^{22}H^{18}O^{9}$$

exige:

C.....	59,5
H.....	..

3. Chauffée sur une lame de platine, elle se volatilise, puis brûle sans laisser de résidu.

4. On obtient un composé analogue en abandonnant pendant huit jours à la température ordinaire 10 grammes de mannite, 10 grammes d'acide butyrique et 10 grammes d'acide sulfurique. Ce mélange, étendu d'eau et traité par le carbonate de potasse et par l'éther, a fourni un liquide neutre, fixe, soluble dans l'alcool absolu et dans l'éther, très-légèrement soluble dans l'eau. Traité par un mélange d'alcool absolu et d'acide chlorhydrique, ce composé liquide a fourni de l'éther butyrique, de la mannitane et une petite quantité d'acide sulfurique. Ce liquide renfermait:

C.....	58,3
H.....	7,8

C'était donc probablement de la mannite dibutyrique, retenant combiné à l'état neutre quelque peu de l'acide sulfurique auxiliaire. Ce fait est analogue à ceux que l'on observe dans la préparation des composés glycériques, sous l'influence des acides chlorhydrique ou sulfurique. Le composé qui se forme n'est pas pur, il renferme toujours une certaine proportion de l'acide auxiliaire.

IV. — *Mannite palmitique.*

$$C^{38}H^{36}O^{7} = C^{32}H^{32}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{5} - 2HO,$$
$$C^{76}H^{72}O^{14} = 2C^{32}H^{32}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{10} - 4HO.$$

1. Cette substance se prépare en faisant réagir à 120 degrés, pendant quinze à vingt heures, l'acide palmitique sur la mannite. Après réaction on ouvre les tubes, on enlève la couche de matière grasse, on la fond au bain-marie, on y ajoute un peu d'éther, puis un excès de chaux éteinte, et on maintient le tout au bain-marie pendant dix minutes. Cela fait, on épuise par l'éther bouillant et on évapore au bain-marie. Le produit obtenu ne doit pas rougir le tournesol dissous dans l'alcool tiède : sinon on recommence le traitement par la chaux et l'éther.

La mannite palmitique est une substance neutre, solide, blanche, semblable à la palmitine, d'une fusibilité analogue, soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau. Sa solution éthérée, abandonnée à l'évaporation spontanée, fournit des cristaux microscopiques analogues à ceux de la palmitine. Fondue, elle présente l'aspect de la cire.

2. La mannite palmitique renferme :

C.....	71,6
H.....	11,3

La formule

$$C^{38}H^{36}O^{7}$$

exige :

C.....	71,3
H.....	11,3

3. Chauffée sur une lame de platine, ce corps se volatilise presque entièrement; seulement vers la fin il se carbonise et brûle sans résidu.

4. Chauffée avec de l'eau à 240 degrés pendant quelques heures, la mannite palmitique régénère de l'acide palmitique et de la mannitane, lentement transformable au contact de l'air en mannite cristallisée.

MANNITES STÉARIQUES.

J'ai préparé deux combinaisons neutres de mannite et d'acide stéarique : la mannique distéarique et la mannite tristéarique.

V. — *Mannite distéarique.*

$$C^{78}\ H^{76}\ O^{11} = 2\,C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{5} - 2\,HO,$$
$$C^{156}H^{152}O^{22} = 4\,C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{5} - 4\,HO.$$

1. La mannite distéarique se prépare :

1°. En chauffant la mannite avec l'acide stéarique entre 200 et 250 degrés pendant quinze à vingt heures ;

2°. En chauffant de même avec l'acide stéarique la mannitane (obtenue en saponifiant la mannite benzoïque).

On l'extrait et on la purifie comme la mannite palmitique (1).

C'est une substance neutre, solide, blanche, semblable à la stéarine, d'une fusibilité analogue, soluble dans le sulfure de carbone, peu soluble dans l'éther froid, insoluble dans l'eau. Sa solution éthérée dépose, par refroidissement, des cristaux microscopiques analogues à ceux de la stéarine ; fondue, elle ressemble à de la cire.

2. Ce corps renferme :

Première préparation.

C.....	74,2
H.....	12,0

Seconde préparation.

C.....	73,6
H.....	12,1

(1) Au fond des tubes reste une portion de mannite non combinée, imprégnée d'un liquide sirupeux sucré et soluble dans l'alcool absolu, que je regarde comme de la mannitane.

Préparation avec la mannitane.

C..... 74,0
H..... 12,0

La formule

$C^{78} H^{76} O^{11}$

exige :

C..... 74,0
H..... 12,0

3. Saponifiée à 100 degrés par la baryte, la mannite distéarique a fourni, à l'aide de simples traitements par l'eau et l'acide carbonique :

Mannitane..... 13,2

La formule exige :

Mannitane..... 13,0

Cette mannitane reproduit assez rapidement des cristaux de mannite ordinaire.

4. Chauffée sur une lame de platine, la mannite stéarique émet des vapeurs abondantes dont l'odeur devient vers la fin analogue à celle du caramel; en même temps elle se carbonise et brûle sans résidu.

5. L'oxyde de plomb et la baryte la saponifient à 100 degrés en la transformant en acide stéarique et mannitane.

6. Chauffée avec de l'eau à 240 degrés pendant quelques heures, la mannite distéarique régénère de l'acide stéarique et de la mannitane qui reproduit à la longue des cristaux de mannite.

7. Chauffée avec la mannite à 180 degrés pendant huit à dix heures, la mannite distéarique n'a pas changé de nature; car elle renfermait après cette opération et une purification consécutive par la chaux et l'éther :

C..... 74,0
H..... 11,9

VI. — *Mannite tristéarique.*

$$C^{114}H^{108}O^{11} = 3C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{5} - 6HO,$$
$$C^{228}H^{216}O^{22} = 6C^{36}H^{36}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{10} - 12HO.$$

1. Ce corps se prépare en faisant réagir entre 220 et 250 degrés pendant vingt à trente heures la mannite distéarique sur un grand excès d'acide stéarique. Il est bon d'extraire la matière neutre ainsi formée et de lui faire subir une seconde fois le même traitement. On l'extrait comme la mannite palmitique.

C'est un corps neutre tout semblable à la tristéarine.

2. Cette substance renferme :

C.....	77,9
H.....	12,6

La formule

$$C^{114}H^{108}O^{11}$$

exige :

C.....	77,6
H.....	12,3

VII. — *Mannite oléique.*

$$C^{42}H^{38}O^{7} = C^{36}H^{34}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{6} - 2HO,$$
$$C^{84}H^{76}O^{14} = 2C^{36}H^{34}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{10} - 4HO.$$

1. Ce corps se prépare et se purifie comme la mannite palmitique; seulement la séparation de l'oléate de chaux, sel légèrement soluble dans l'éther chaud, exige les précautions suivantes : on fait bouillir dans le vide pendant quelques minutes, sous la machine pneumatique, la solution éthérée de mannite oléique; le froid ainsi produit détermine la précipitation d'un peu d'oléate de chaux que l'on sépare par le filtre, puis on évapore. La mannite oléique obtenue par évaporation doit être redissoute dans l'éther et soumise une seconde fois au traitement précédent.

C'est une substance neutre, presque incolore, semblable

à la cire des modeleurs, se ramollissant très-aisément par la chaleur en prenant une consistance visqueuse; elle se distingue par là de l'oléine. Si on la chauffe plus fortement, elle fond en un liquide jaunâtre. Sa dissolution évaporée dans le vide finit par l'abandonner sous forme d'une substance spongieuse, élastique et boursouflée, semblable soit à l'huile de ricin soumise à la distillation, soit à la matière cérébrale dissoute dans l'éther et évaporée. La mannite oléique se dissout aisément dans l'éther.

2. La mannite oléique renferme, cendres déduites (1) :

C.....	72,3
H.....	11,4

La formule exige :

C.....	72,4
H.....	11,0

3. Saponifiée par la chaux, elle a fourni de l'acide oléique et de la mannitane.

MANNITES BENZOÏQUES.

J'ai obtenu deux combinaisons neutres entre la mannite et l'acide benzoïque : la mannite monobenzoïque et la mannite tribenzoïque.

VIII. — *Mannite monobenzoïque.*

$$C^{20}H^{10}O^{7} = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{3} - 2HO,$$
$$C^{40}H^{20}O^{14} = 2C^{14}H^{6}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{10} - 4HO.$$

1. Ce corps se prépare en chauffant à 200 degrés, pendant dix heures, la mannite avec l'acide benzoïque. On l'extrait par le même procédé que la mannite acétique; mais on l'obtient rarement neutre du premier coup : il est alors nécessaire de réitérer les traitements.

---

(1) 3 pour 100. Ce chiffre est considérable et jette quelque incertitude sur la formule.

A 100 degrés, on obtient seulement des traces d'un composé analogue ou identique. Un mélange d'acide sulfurique, d'acide benzoïque et de mannite, légèrement chauffé, produit également quelques traces d'un composé benzoïque neutre.

La mannite monobenzoïque est une substance neutre, résineuse, presque solide, extrêmement visqueuse, se laissant étirer en longs filaments. Son goût, nul d'abord, se développe peu à peu et devient âcre et aromatique. Ce corps est peu ou point soluble dans le sulfure de carbone, très-soluble dans l'éther et dans l'alcool absolu. On peut ajouter à cette dernière solution diluée son volume d'eau, sans la précipiter. 2 volumes d'eau déterminent à froid un trouble qui disparaît à chaud; 3 à 4 volumes d'eau produisent un précipité permanent.

2. La mannite monobenzoïque, séchée à 120 degrés, renferme:

C.....	64,1
H.....	5,8

La formule

$$C^{30}H^{10}O^{7}$$

exige:

C.....	64,6
H.....	5,4

3. Dissoute dans l'alcool aqueux, la mannite monobenzoïque a été saponifiée, à 100 degrés, par la baryte dans un ballon fermé à la lampe. On a procédé comme il a été dit à l'occasion des mannites acétique et butyrique. On a obtenu :

Acide benzoïque...	66,2
Mannitane.....	42,2
	108,8

La formule exige :

Acide benzoïque...	65,6
Mannitane.....	44,1
	109,7

4. Chauffée sur une lame de platine, la mannite benzoïque développe une odeur analogue à celle des pommes brûlées, puis elle se carbonise et brûle sans résidu. Dans un tube, elle fournit du charbon et un sublimé cristallin qui paraît être de l'acide benzoïque.

5. Traitée à 100 degrés par la baryte ou par l'oxyde de plomb, elle se saponifie avec régénération d'acide benzoïque et de mannitane. Cette saponification ne devient complète qu'au bout d'un temps extrêmement long, sans doute en raison de l'état physique de la mannite benzoïque.

6. Cette substance, abandonnée pendant quelques mois au contact d'une eau légèrement alcoolisée, se liquéfie et devient légèrement acide, en développant l'odeur de l'éther benzoïque.

7. Bouillie avec l'alcool, la mannite monobenzoïque développe cette même odeur. Traitée à froid par un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique fumant, elle forme de l'éther benzoïque, de l'acide benzoïque et de la mannitane, entièrement soluble dans l'alcool absolu. La décomposition est rarement totale.

Dans toutes ses réactions, la mannite monobenzoïque se comporte comme une substance très-stable et très-difficile à dédoubler complétement.

IX. — *Mannite tribenzoïque.*

$$C^{48}H^{18}O^{11} = 3C^{14}H^{6}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{5} - 6HO,$$
$$C^{96}H^{36}O^{22} = 6C^{14}H^{6}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{10} - 12HO.$$

1. La mannite tribenzoïque s'obtient en chauffant, entre 200 et 250 degrés, pendant vingt heures, la mannite monobenzoïque avec une grande quantité d'acide benzoïque, faisant l'extraction de la matière neutre produite, et traitant une seconde fois par un excès d'acide benzoïque entre 200 à 250 degrés. C'est une substance neutre, solide, semblable à une résine.

2. Elle renferme :

C.....	73.4
H.....	5,2

La formule

$$C^{18}H^{16}O^{11}$$

exige :

C.....	73,1
H.....	4,6

3. Saponifiée par la chaux, la mannite tribenzoïque régénère de l'acide benzoïque.

X. — *Acide mannitartrique.*

$$C^{30}H^{18}O^{35} = 3C^{8}H^{6}O^{12} + C^{6}H^{6}O^{5} - 6HO.$$

J'ai obtenu une combinaison entre la mannite et l'acide tartrique. Cette combinaison est acide; elle correspond à la série triatomique et présente vis-à-vis de la mannite tribenzoïque, par exemple, des relations analogues à celles que présentent l'acide sulfovinique et l'acide tartrovinique vis-à-vis de l'éther benzoïque.

L'acide mannitartrique est tribasique.

On le prépare en chauffant poids égaux de mannite et d'acide tartrique, à 100 ou à 120 degrés pendant cinq heures. On obtient une masse visqueuse, très-acide, renfermant parfois des cristaux de mannite. L'acide ainsi formé n'est pas pur : il renferme de la mannite libre et probablement aussi de l'acide tartrique. Mais il est facile de préparer ses sels de chaux et de magnésie.

Mannitartrate de chaux.

$$C^{30}H^{15}Ca^{3}O^{35} + 6HO.$$

1. Le sel de chaux s'obtient de la manière suivante : On délaye avec trois à quatre fois son volume d'eau froide la masse acide dont je viens de parler; on ajoute peu à peu de la craie, jusqu'à ce que toute effervescence ait cessé; on

filtre, et on lave légèrement les matières insolubles (excès de carbonate de chaux, tartrate de chaux régénéré). La liqueur filtrée ne doit présenter aucune réaction acide, sinon il faut la traiter de nouveau par la craie. A cette liqueur, on ajoute la moitié de son volume d'alcool ordinaire, ce qui précipite le mannitartrate de chaux. On le lave pendant quelque temps avec un mélange d'eau et d'alcool à volumes égaux; puis on redissout le sel dans l'eau. On filtre et on le précipite de nouveau en ajoutant à la dissolution la moitié de son volume d'alcool. On lave le nouveau précipité avec un mélange d'alcool et d'eau, on le redissout dans l'eau, on le précipite une troisième fois par l'alcool. On le lave encore et on le dessèche à froid dans le vide.

Le sel ainsi préparé est une substance blanche et pulvérulente. Récemment précipité par l'alcool, il se dissout aisément dans l'eau; mais, s'il a été desséché dans le vide, sa dissolution ne s'opère plus qu'avec beaucoup de lenteur et de difficulté. Il est à peu près insoluble dans l'alcool étendu de 1 et même de 2 volumes d'eau; aussi la solution aqueuse de ce sel, après qu'elle a été mélangée d'alcool et abandonnée au repos pendant vingt-quatre heures, ne retient-elle que des traces de sel calcaire. Au bout de quelques minutes, la précipitation n'est pas encore totale.

2. Le mannitartrate de chaux, desséché à froid dans le vide, renferme, sur 100 parties,

C (total)...	30,1	Ce sel perd à 140°...6,2 d'eau.
H.....	3,9	
Ca O.....	13,6	

Ces nombres conduisent aux formules suivantes :

$C^{30} H^{15} Ca^3 O^{35} + 6\,HO$ pour le sel séché dans le vide,

et

$C^{30} H^{15} Ca^3 O^{35} + 2\,HO$ pour le sel séché à 140 degrés.

D'après la première formule, on doit obtenir :

C....	30,6	Une perte de 4 HO à 140° répond à 6,1.
H.....	3,6	
CaO...	14,2	

3. Le mannitartrate de chaux, chauffé sur une lame de platine, se carbonise en développant une odeur de caramel ; il laisse finalement une cendre blanche et légère.

4. Saponifié par la chaux à 100 degrés, le mannitartrate de chaux se décompose très-lentement et régénère de l'acide tartrique et de la mannite cristallisée mélangée avec un peu de mannitane.

On a ainsi obtenu, après des traitements très-prolongés, pour 100 parties de ce sel,

Mannite cristallisée, mélangée avec un peu de mannitane (donnant des cendres).....	19

D'après la formule ci-dessus, on aurait dû obtenir

Mannite cristallisée.....	16

Voici comment s'exécute cette saponification : Dans un petit ballon on introduit un poids déterminé de mannitartrate de chaux, de la chaux éteinte et un peu d'eau ; on maintient le tout à 100 degrés pendant cinquante à soixante heures ; puis on reprend par l'eau, on filtre, on précipite par l'acide carbonique la chaux dissoute, on évapore à sec au bain-marie, on reprend par l'alcool étendu d'un peu d'eau, et on évapore de nouveau ; ce qui fournit la mannite et la mannitane régénérées. Quant à l'acide tartrique, pour l'isoler, on fait digérer à 100 degrés, avec du carbonate de potasse pur, la substance non dissoute lors de la première filtration ; le tartrate de chaux insoluble est ainsi changé en tartrate de potasse soluble. On filtre, on sursature le carbonate de potasse par l'acide azotique ; on neutralise l'excès d'acide à l'aide de l'ammoniaque, puis on précipite par l'acétate de plomb. On décompose par l'hydrogène sulfuré le précipité lavé, et on obtient l'acide tartrique.

Mannitartrate de magnésie.

$C^{30}H^{15}Mg^{3}O^{35}$, $4MgO + 30HO$.

1. Le mannitartrate de magnésie se prépare comme le mannitartrate de chaux : seulement on sature l'acide mannitartrique par le sous-carbonate de magnésie. On précipite jusqu'à trois fois ce sel par l'alcool, comme il a été dit. Sa préparation est beaucoup plus pénible que celle du sel de chaux. En effet, le sel de magnésie, précipité par l'alcool, ne tarde pas à s'agglomérer sous forme d'une masse molle et demi-liquide fort difficile à recueillir sur un filtre et à laver. Aussi vaut-il mieux le laisser se réunir et le laver par décantation, ce qui exige beaucoup de temps. D'ailleurs, ce sel est notamment soluble dans un mélange d'alcool et d'eau.

2. Le mannitartrate de magnésie, desséché à froid dans le vide, renferme, sur 100 parties,

C.....	20,7	Ce sel perd à 140 degrés...31,2 d'eau.
H.....	5,1	
MgO..	16,7	

Ces nombres conduisent aux formules suivantes :

$C^{30}H^{15}Mg^{3}O^{35}$, $4MgO + 30HO$ pour le sel desséché dans le vide,

et

$C^{30}H^{15}Mg^{3}O^{35}$, $4MgO$ pour le sel séché à 140 degrés.

La première formule exige :

C...	20,8	Une perte de 30 HO à 140° répond à 31,2.
H...	5,2	
MgO.	16,7	

Ce sel est basique, ce qui ne doit pas surprendre ; car il a été préparé avec un carbonate basique de magnésie.

3. Chauffé sur une lame de platine, le mannitartrate de magnésie se carbonise, dégage une odeur de caramel et laisse une cendre légère formée par la magnésie.

4. Saponifié par la chaux, à 100 degrés, le mannitartrate de magnésie régénère de l'acide tartrique, de la magnésie et de la mannitane. 100 parties de ce sel ont fourni :

Mannitane..... 8

La formule indique :

Mannitane..... 9

XI. — *Action de l'acide oxalique sur la mannite.*

La mannite, chauffée à 100 degrés avec l'acide oxalique, en détermine lentement la décomposition, exactement de la même manière que la glycérine (1) : de l'acide carbonique pur, exempt d'oxyde de carbone, se dégage; de l'acide formique se forme simultanément et demeure uni ou mélangé avec la mannite. Aucun composé neutre doué de quelque stabilité ne prend naissance dans cette réaction.

XII. — *Mannite chlorhydrique.*

$$C^6\ H^5\ Cl\ O^3 = C^6\ H^6\ O^5 + H\,Cl - 2\,HO,$$
$$C^{12}H^{10}Cl^2O^6 = C^{12}H^{12}O^{10} + H\,Cl - 4\,HO.$$

1. La mannite chlorhydrique se prépare en chauffant, à 100 degrés, pendant cinquante ou soixante heures, de la mannite avec dix à quinze fois son poids d'acide chlorhydrique en solution aqueuse *saturée*. L'opération s'exécute dans des ballons de verre épais scellés à la lampe. Quand elle est terminée, on ouvre les ballons, on sature l'acide chlorhydrique par du carbonate de potasse, et on agite la liqueur avec de l'éther. On évapore l'éther, et on obtient un sirop incolore, facilement redissoluble dans l'éther. On abandonne ce sirop dans le vide sec pendant quelques semaines. Des cristaux s'y forment lentement, et la masse devient presque solide. Cependant ces cristaux sont fort peu abondants. On les isole, on les égoutte sur du papier,

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVI, page 482.

on les comprime fortement, puis on les fait recristalliser deux ou trois fois dans l'éther, en les comprimant chaque fois. Ces cristaux constituent la mannite chlorhydrique; la liqueur sirupeuse au sein de laquelle ils se forment renferme probablement une ou plusieurs combinaisons analogues; je ne l'ai pas examinée.

La mannite chlorhydrique est une substance neutre, solide, blanche, très-bien cristallisée. Elle offre sous le microscope un aspect semblable à celui de la mannite elle-même. Elle est très-soluble dans l'éther. Son goût est amer et aromatique; son odeur, nulle à froid, se développe à chaud et rappelle la monochlorhydrine.

2. La mannite chlorhydrique renferme :

C	35,9
H.....	5,6

La formule

$$C^6 H^5 CO^3$$

exige :

C.....	35,8
H.....	5,0

3. Chauffée sur une lame de platine, la mannite chlorhydrique se volatilise sans résidu et sans décomposition sensible. Si l'on enflamme sa vapeur, elle brûle avec une flamme bordée de vert, en formant une grande quantité d'acide chlorhydrique. Fondue, elle cristallise lentement, et reprend peu à peu son aspect ordinaire.

4. Sa dissolution alcoolique ne précipite pas l'azotate d'argent. La chaux la saponifie avec régénération d'acide chlorhydrique et d'une substance analogue ou identique avec la mannitane.

XIII. — *Acides mannisulfuriques.*

La mannite forme avec l'acide sulfurique plusieurs combinaisons de nature acide, découvertes par M. Favre et par MM. Knop et Schnedermann (*voyez* page 305).

1. L'acide préparé par M. Favre correspond à ma première série; il paraît présenter vis-à-vis de la mannite monobenzoïque, par exemple, les mêmes relations que l'acide sulfovinique présente vis-à-vis de l'éther benzoïque.

D'après M. Favre, on obtient l'acide mannisulfurique en mélangeant à froid la mannite avec l'acide sulfurique; on délaye dans l'eau le mélange, on le neutralise par la craie, on le filtre, on ajoute à la liqueur un peu d'acétate de baryte, puis on la précipite par l'acétate de plomb tribasique. Le sel de plomb ainsi préparé par M. Favre correspondait à la formule

$$C^6 H^5 Pb O^5, S^2 O^6 + 3 Pb O.$$

J'ai obtenu un sel de plomb analogue par le procédé suivant. On neutralise par la craie le mélange de mannite et d'acide sulfurique; on filtre; on ajoute à la liqueur filtrée son volume d'alcool, ce qui précipite seulement un peu de sulfate de chaux; puis on y verse de l'acétate de plomb dissous dans de l'alcool aqueux. Le précipité obtenu était très-peu abondant; il répondait à la formule

$$C^6 H^5 Pb O^5, S^2 O^6 + 5 Pb O.$$

Je n'ai pas réussi à purifier le sel de chaux de cet acide. D'après les résultats fournis par l'analyse des sels de plomb, on peut représenter l'acide par la formule

$$C^6 H^6 O^5, S^2 O^6 = C^6 H^6 O^5 + 2 (SO^3, HO) - 2 HO.$$

Cette formule, comme je l'ai dit plus haut, correspond à ma première série. Mais, avant de se prononcer sur la nature réelle de cet acide, il serait nécessaire de vérifier s'il peut se résoudre en acide sulfurique et mannitane ou mannite, ou bien s'il résiste à l'action saponifiante des alcalis. En effet, les composés que l'acide sulfurique forme avec les matières organiques appartiennent à deux catégories bien distinctes; les uns, comme les sulfovinates et les sulfoglycérates, peuvent fixer les éléments de l'eau et régé-

nérer l'acide sulfurique et la substance organique primitive. Les autres, au contraire, comme les sulfobenzidates et les iséthionates, ne sont pas aptes à se scinder sous l'influence des alcalis; ils ne régénèrent ni l'acide sulfurique ni la substance organique primitive. J'ajouterai qu'un même corps peut former avec l'acide sulfurique deux composés isomères doués des propriétés opposées que je viens de signaler. Ainsi l'alcool forme avec l'acide sulfurique deux acides isomères : l'acide sulfovinique, résoluble par les alcalis en acide sulfurique et alcool, et l'acide iséthionique, lequel ne régénère ni l'acide sulfurique ni l'alcool.

Ces deux catégories de composés sulfuriques ont été pour la plupart des auteurs l'objet d'une confusion regrettable. Il serait nécessaire de vérifier à quelle catégorie appartiennent la combinaison précédente entre la mannite et l'acide sulfurique.

2. L'acide mannisulfurique de MM. Knop et Schnedermann est fort distinct du précédent par sa composition; mais son mode de préparation, d'après les auteurs, est sensiblement le même. Ils obtiennent ses sels en traitant la mannite par l'acide sulfurique, délayant dans l'eau, saturant par le carbonate de plomb ou de baryte, et précipitant par l'alcool. Les divers sels analysés par les auteurs répondent à la formule

$$C^{12}H^{11}M^{3}O^{12}, 6SO^{3}.$$

Ils se décomposent aisément en sulfates, mannite et acide sulfurique libre.

Quelques auteurs ont regardé les sels de MM. Knop et Schnedermann comme un mélange de deux composés sulfuriques définis : l'un serait l'acide de M. Favre; l'autre, une substance renfermant deux fois autant d'acide sulfurique par chaque équivalent de mannite (1). Mais l'existence de ces sels comme composés distincts me paraît établie

(1) Berzelius, *Rapport annuel* présenté le... 1845, traduction française, page 328.

par les analyses de leurs auteurs : ils répondent probablement à certaines séries particulières de combinaisons mannitiques, dans la formation desquelles entre un double équivalent de mannite $2C^6H^6O^6 = C^{12}H^{12}O^{10}$ (1). Cette hypothèse est appuyée par l'existence de plusieurs combinaisons glycériques dans la formation desquelles entre un double équivalent de glycérine $2C^6H^8O^6 = C^{12}H^{16}O^{12}$, comme je l'indiquerai plus loin. Un autre ordre de considérations concourt à rendre probable la formule du second composé sulfurique : en effet, j'ai signalé au début de ce Mémoire les analogies qui existent entre les combinaisons des acides avec la mannite, la glycérine et le sucre ; or la formule assignée par M. Strecker au tannin, combinaison résoluble en sucre et acide gallique, est toute pareille à celle de l'acide mannisulfurique de MM. Knop et Schnedermann :

Tannin ..... $C^{14}H^{22}O^{14} = 3C^{14}H^6O^{10} + 2C^6H^5O^5 - 6HO$;

Ac. mannisulfuriq. $C^{22}H^{12}O^{16}, 6SO^3 = 3(S^2O^6, H^2O^2) + 2C^6H^6O^5 - 6HO$.

Quoi qu'il en soit, de nouvelles recherches sont nécessaires pour éclaircir l'étude des composés mannisulfuriques ; elles en multiplieront probablement le nombre, et elles devront définir les conditions fort délicates de leur formation.

XIV. — *Acide manniphosphorique.*

L'acide manniphosphorique se prépare en chauffant la mannite avec l'acide phosphorique sirupeux à 150 degrés pendant plusieurs heures. On délaye la masse dans l'eau, on sature par la craie, on filtre et on précipite la liqueur par l'alcool ; on obtient le manniphosphate de chaux sous forme d'un précipité gélatineux, redissoluble dans l'eau et reprécipitable par l'alcool.

---

(1) D'après cette manière de voir, les sels de MM. Knop et Schnedermann renfermeraient 2 équivalents d'eau de cristallisation, et leur formule serait $C^{12}H^8M^2O^{16}, 6SO^3 + 2HO$. Ceci ne change rien aux analyses.

Ce sel est très-peu abondant et devient à la longue difficilement redissoluble dans l'eau. La chaleur le décompose avec formation d'un charbon très-difficile à brûler et mélangé de phosphate de chaux.

XV. — *Mannites nitriques.*

La mannite s'unit aisément avec l'acide nitrique fumant seul ou mélangé d'acide sulfurique. J'ai donné plus haut (page 305) l'indication des travaux relatifs aux mannites nitriques. Il existe plusieurs combinaisons de mannite et d'acide nitrique : deux surtout paraissent définies par leur composition, la mannite dinitrique

$$C^6H^{10}O^5, 2\,AzO^5 = C^6H^8O^5 + 2(AzO^5HO) - 4HO,$$

analysée par MM. Svanberg et Staaf (1), et la mannite trinitrique

$$C^6H^8O^2, 3\,AzO^5 + HO\ (2) = C^6H^6O^5, HO + 3(AzO^5, HO) - 6HO,$$

dont M. Strecker a fixé la formule et la préparation.

1. Ce dernier composé est remarquable par sa forme cristalline toute semblable en apparence à celle de la mannite.

On le prépare en broyant peu à peu 1 partie de mannite avec $4\frac{1}{2}$ parties d'acide nitrique et 10 parties d'acide sulfurique : on abandonne le tout pendant un quart d'heure, puis on délaye dans une grande quantité d'eau, et on recueille la matière insoluble dans l'eau. C'est la mannite trinitrique. On la purifie en la faisant recristalliser dans l'éther ou dans l'alcool. L'eau retient en dissolution une petite quantité d'un composé beaucoup plus fusible, que l'on peut extraire en saturant par le carbonate de potasse et agitant la liqueur avec de l'éther.

---

(1) Svanberg, *Jahresbericht*, tome XXVIII, page 360. Les auteurs admettent la formule $C^{12}H^{9}O^{9}, 4\,AzO^5$, laquelle s'accorde mieux avec leurs analyses, mais nullement avec l'origine du produit, car elle ne correspond pas à la mannite.

(2) Faut-il retrancher de cette formule un équivalent d'eau ?

2. Soumise à l'action de la chaleur, la mannite trinitrique détone faiblement avec production d'une flamme livide et dégagement de vapeurs nitreuses. Si l'on opère dans une capsule, on y remarque la formation d'une substance fixe, douée d'une odeur de musc.

3. La mannite trinitrique soumise à des réactions convenables peut régénérer la mannite. Ainsi, d'après M. Dessaignes (1) le sulfhydrate d'ammoniaque, d'après M. Béchamp l'acétate de protoxyde de fer, produisent cette transformation. J'ai répété la dernière expérience, et j'ai en effet obtenu une certaine quantité de mannite cristallisée, mais en même temps se forme une substance sirupeuse analogue ou identique à la mannitane. L'action de la baryte est bien moins nette; un mélange de baryte, d'eau et de mannite trinitrique, chauffé à 100 degrés pendant quarante heures, a pris une teinte jaunâtre en même temps que le composé nitrique a été décomposé. Il s'est formé du nitrate de baryte, mais je n'ai pu extraire du mélange ni mannite, ni mannitane.

La possibilité de régénérer la mannite indique que la mannite trinitrique est analogue aux autres combinaisons mannitiques; mais elle ne saurait cependant leur être assimilée entièrement. Car on ne concevrait pas pourquoi la baryte ne décompose pas la mannite trinitrique, à la manière de la mannite benzoïque par exemple, en acide et mannitane.

Quoi qu'il en soit, les mannites nitriques présentent entre l'acide nitrique et la mannite les mêmes rapports généraux que j'ai signalés entre les acides acétique, butyrique, stéarique, etc., et la mannite. La mannite nitrique de MM. Svanberg et Staaf paraît appartenir à ma seconde série, et la mannite trinitrique de M. Strecker rentre dans la troisième série.

---

(1) Dessaignes, *Comptes rendus*, tome XXXIII, page 462 (1850). Béchamp, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVI, page 354 (1856).

XVI. — *Ethylmannite.*

$$C^{10}H^{10}O^{5} = C^{6}H^{6}O^{5} + C^{4}H^{6}O^{2} - 2\,HO,$$
$$C^{20}H^{20}O^{10} = C^{12}H^{12}O^{10} + 2\,C^{4}H^{6}O^{2} - 4\,HO.$$

1. J'ai préparé une combinaison de mannite et d'alcool analogue aux éthers mixtes de M. Williamson et à la diéthyline. On obtient cette combinaison par le procédé général que j'ai signalé pour préparer cette classe de composés; on fait réagir sur l'éther bromhydrique *la potasse* et la substance que l'on veut unir à l'alcool : esprit-de-bois, glycérine, mannite, etc. Ce procédé dispense de l'emploi d'une combinaison de cette dernière substance avec le potassium, combinaison que l'on ne saurait réaliser dans tous les cas.

Ainsi, pour obtenir l'éthylmannite, on introduit dans un tube de la mannite, de la potasse, un peu d'eau, puis de l'éther bromhydrique; on ferme à la lampe et on chauffe au bain-marie pendant trente à quarante heures. Alors on ouvre le tube; on agite son contenu avec de l'éther et on évapore l'éther. On sèche d'abord au bain-marie, puis dans le vide, la combinaison obtenue.

C'est un liquide incolore ou presque incolore, sirupeux, très-soluble dans l'éther, peu ou point soluble dans l'eau, mais soluble dans un mélange d'alcool et d'eau. Cette dernière dissolution est troublée par l'addition d'un excès d'eau. L'ethylmannite possède un goût amer peu prononcé. Elle ne renferme pas de brome.

2. Elle contient sur 100 parties :

C.....	54,3
H.....	9,7

La formule

$$C^{10}H^{10}O^{5}$$

exige :

C.....	54,5
H.....	9,1

3. Chauffée dans un tube, l'éthylmannite se carbonise. Sur une lame de platine, elle se volatilise entièrement, sans laisser de charbon. Dans le vide, elle est assez volatile, même à froid, pour rougir à la longue l'acide sulfurique placé dans son voisinage.

4. Traitée avec précaution par un mélange de 1 volume d'acide sulfurique et de 2 volumes d'acide butyrique, l'éthylmannite produit de l'éther butyrique.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Après avoir exposé les faits relatifs à l'histoire individuelle des combinaisons de la mannite avec les acides, je crois utile de résumer ici les conditions dans lesquelles ces composés se forment ou se décomposent. J'y joindrai quelques détails sur leurs analogies avec les corps gras neutres et sur la constitution des séries d'après lesquelles les formules des composés mannitiques m'ont paru se classer; enfin je terminerai par un tableau général et comparé des combinaisons de la mannite et des combinaisons de la glycérine.

§ Ier. — *Sur la formation des combinaisons de la mannite avec les acides.*

1. Ces combinaisons s'obtiennent par l'union directe de leurs deux principes : acide et mannite. L'union de ces composants s'opère sous l'influence d'un contact prolongé en vases clos avec le concours d'une température comprise entre 200 et 250 degrés. Ces conditions sont exactement les mêmes que celles dans lesquelles se forment les corps gras artificiels (1) et les éthers (2), d'après mes expériences.

Les composés formés par les acides minéraux, chlorhydrique, sulfurique, nitrique, ainsi que par l'acide tartrique, s'obtiennent soit à froid, soit vers 100 degrés; mais

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLI, page 307.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLI, page 440.

les autres acides organiques n'exercent leur affinité vis-à-vis de la mannite qu'à une température plus élevée.

A 200 degrés, en présence d'un excès de mannite, on obtient d'ordinaire les corps de la première série, renfermant équivalents égaux de mannite et d'acide : mannite monobutyrique, mannite monobenzoïque, etc.

Les corps de la troisième série : mannite tribenzoïque, mannite tristéarique, se préparent en faisant réagir sur ceux de la première, ou mieux de la deuxième, un grand excès d'acide, entre 200 et 250 degrés. On doit pour réussir employer des matériaux parfaitement secs. Il est bon d'ailleurs d'extraire la matière neutre produite dans la réaction d'un excès d'acide sur le corps de la première série, et de la chauffer une seconde fois à 200 degrés avec un grand excès d'acide. Chaque opération exige dix à quinze heures de contact.

Quant aux corps de la seconde série, mannite dibutyrique, mannite distéarique, on les obtient, tantôt en faisant réagir à 200 degrés un excès d'acide sur la mannite, tantôt en faisant réagir à 200 degrés sur les corps de la première série une nouvelle proportion d'acide. Les corps de la seconde série se forment d'ailleurs dans des circonstances très-diverses et parfois très-voisines de celles qui donnent naissance aux corps de la première série.

2. Les composés mannitiques se forment également dans la réaction, à 200 degrés, de la mannitane sur les acides.

3. J'ai obtenu une mannite butyrique à la température ordinaire en ajoutant de l'acide sulfurique au mélange de mannite et d'acide butyrique ; mais le concours d'un acide auxiliaire, si utile dans la préparation des éthers, offre ici les mêmes inconvénients que dans la préparation des composés glycériques ; une partie de l'acide auxiliaire demeure engagé dans le composé neutre qu'il concourt à produire.

4. Quel que soit le procédé employé pour unir la mannite

avec un acide, la combinaison n'est jamais complète. Toujours une grande partie de l'acide demeure en liberté et doit être séparée par l'action des alcalis; dans la préparation de la première série, la majeure partie de la mannite reste libre simultanément. Aussi la proportion du composé neutre formé n'est-elle pas très-considérable; elle est très-inférieure à celle d'un éther, et même sensiblement plus faible que celle du corps gras analogue obtenu dans les mêmes circonstances.

Ce fait résulte à la fois du peu d'énergie relative des affinités génératrices et de l'action décomposante de l'eau, produit nécessaire de la réaction.

§ II. — *Sur la décomposition des combinaisons de la mannite avec les acides.*

Tous ces composés, produits par synthèse, se dédoublent dans les circonstances les plus variées, en acide et mannitane, avec fixation des éléments de l'eau. Ce dédoublement s'opère surtout avec facilité quand il s'agit des composés formés par les acides volatils; les composés formés par les acides gras fixes et par l'acide benzoïque sont beaucoup plus stables. Ces faits sont analogues à ceux qui ont été observés dans l'histoire des corps gras naturels et artificiels.

La formation de la mannitane dans la décomposition des combinaisons mannitiques est générale; seulement à la longue la mannitane régénérée fixe de l'eau et se transforme en partie en mannite cristallisée.

Ce sont là des faits d'une grande importance, car ils prouvent que le groupement moléculaire de la mannitane, quel qu'il soit, est plus voisin que celui de la mannite cristallisée de l'état réel de la mannite dans les composés qu'elle forme avec les acides. La production directe de la mannitane par l'action de la chaleur sur la mannite cristallisée, sa formation à 100 degrés, sous l'influence catalytique de

l'acide chlorhydrique, enfin la possibilité de reproduire par synthèse les composés mannitiques au moyen des acides et de la mannitane, confirment les réflexions qui précèdent.

Une telle distinction entre le rôle de la mannite cristallisée et celui de la mannitane ne s'était pas rencontrée dans l'histoire des composés glycériques. Avec la glycérine il y a identité complète entre la substance génératrice et la substance régénérée. La même identité se retrouve, il est vrai, si l'on prépare les composés mannitiques avec la mannitane; c'est donc cette substance qui joue réellement le rôle de la glycérine, et les formules des composés mannitiques confirment cette manière de voir. Mais la glycérine ne subit en présence de l'eau aucune transformation ultérieure, tandis que la mannitane se change à la longue en mannite cristallisée.

1. Traités par les alcalis, chaux, baryte, oxyde de plomb, les composés mannitiques reproduisent lentement à 100 degrés l'acide primitif et la mannitane, avec fixation des éléments de l'eau. Ce phénomène est semblable à celui de la saponification des corps gras, soit naturels, soit artificiels. Exemple : Mannite tristéarique :

$$C^{114}H^{108}O^{11} + 6HO = 3C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{5}.$$

2. L'eau produit à 240 degrés, en vases clos, le même dédoublement en acide et mannitane. Exemple : Mannite palmitique :

$$C^{38}H^{36}O^{7} + 2HO = C^{32}H^{32}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{5}.$$

A 100 degrés même, la mannite monobutyrique commence à se décomposer sous l'influence de l'eau. Enfin, si l'on abandonne les composés mannitiques neutres et liquides au contact de l'air et d'une eau faiblement alcoolisée, ils acquièrent au bout de quelques mois une légère réaction acide.

3. Traités à 100 degrés, ou même à froid par l'alcool mélangé d'acide chlorhydrique, les composés mannitiques

donnent lieu à un double échange et produisent de la mannitane et un éther de l'acide précédemment uni à la mannite.

4. La chaleur décompose complétement les composés mannitiques avec formation de produits pyrogénés analogues à ceux que fournissent l'acide et la mannite. Quelques-unes des combinaisons mannitiques présentent, comme la mannite elle-même, une certaine volatilité; la mannite chlorhydrique pourrait sans doute être distillée régulièrement dans le vide.

§ III. — *Sur les analogies des composés mannitiques avec les corps gras neutres.*

D'après les faits qui précèdent, les composés mannitiques présentent l'analogie la plus frappante avec les corps gras neutres.

Les propriétés physiques des combinaisons formées avec un même acide, soit par la glycérine, soit par la mannite, sont tellement analogues, qu'on pourrait les confondre : même aspect général, fusibilité pareille, solubilité analogue dans les mêmes dissolvants, tout concourt à rapprocher ces deux catégories de combinaisons. Seulement les composés mannitiques possèdent une fixité plus grande, une fluidité moindre, une tendance plus marquée à prendre l'état solide; mais ces différences sont d'ordinaire peu apparentes et d'une appréciation difficile.

Les propriétés chimiques des composés mannitiques sont également semblables à celles des corps gras neutres, car ces deux groupes de substances se forment et se décomposent dans des conditions à peu près identiques. Les produits mêmes de leur décomposition ne permettent pas de distinguer de prime abord les corps gras neutres des composés mannitiques : en effet, les combinaisons formées avec un même acide, soit par la mannite, soit par la glycérine, reproduisent également par la saponification l'acide primitif et une substance sucrée, sirupeuse, soluble dans l'alcool ab-

solu (glycérine, mannitane). Aussi ne serais-je pas surpris que les combinaisons mannitiques existassent dans la nature et qu'elles eussent été confondues jusqu'à ce jour avec les corps gras neutres formés par la glycérine.

Pour éviter une telle confusion, pour distinguer un composé glycérique d'un composé mannitique, le caractère le plus certain sera le suivant : saponifier le corps gras neutre par la chaux ou par l'oxyde de plomb, isoler et purifier la substance sucrée régénérée, puis la traiter par son poids d'iodure de phosphore PI^3, dans une petite cornue : la glycérine forme ainsi les $\frac{3}{5}$ de son poids de propylène iodé; on recueille ce corps et on l'introduit dans une éprouvette sur le mercure, avec un peu d'acide chlorhydrique fumant; du propylène gazeux se dégage, on reconnaît ce gaz, soit à ses caractères généraux, soit, et de préférence, en le soumettant à l'analyse eudiométrique. La mannitane et les substances analogues traitées par l'iodure de phosphore ne forment pas de propylène iodé, ni consécutivement de propylène. Cette épreuve, pour être décisive, doit être exécutée sur la plus grande quantité possible de matière sucrée et tout au moins sur 1 gramme ou 2 de cette matière. J'ajouterai que la substance sucrée fournie par la saponification d'un composé mannitique, régénère à la longue, au contact de l'air, la mannite cristallisée.

De telles précautions dans l'analyse des corps gras naturels sont rendues aujourd'hui nécessaires par l'extrême analogie des composés formés par les acides gras tant avec la glycérine qu'avec la mannite et les autres matières sucrées. Cette analogie résulte à la fois des remarques qui précèdent et des considérations que je vais développer.

§ IV. — *Sur la constitution des combinaisons mannitiques.*

1. Les combinaisons que la mannite forme avec les acides gras et avec les corps analogues sont neutres; traitées par

la potasse, elles se changent en sels neutres avec production équivalente d'un corps identique pour toutes, la mannitane. Ce corps même, uni directement à l'acide, peut régénérer le composé primitif. On obtient d'ailleurs le même composé avec la mannite cristallisée, laquelle peut se changer, sous diverses influences, en mannitane, apte à regénérer à son tour la mannite cristallisée. Quand la mannite s'unit à un acide, de l'eau s'élimine et les propriétés de l'acide deviennent latentes ; quand elle s'en sépare, de l'eau se fixe sur les éléments de la combinaison et les propriétés de l'acide reparaissent.

On observe ces mêmes phénomènes de décomposition dans les circonstances très-variées, souvent sous les influences les plus légères : ce qui confirme la préexistence de la mannite dans ces combinaisons.

2. Ces faits établissent un rapprochement étroit entre les composés mannitiques, les corps gras neutres et les éthers : formation directe de corps neutres à 200 degrés par l'union d'un acide avec l'alcool, la glycérine ou la mannite, avec séparation des éléments de l'eau ; régénération de l'acide et de l'alcool, de la glycérine ou de la mannite, sous l'influence des alcalis, de l'eau et des acides avec fixation des éléments de l'eau ; enfin décomposition des corps gras neutres ou des composés mannitiques par l'alcool, avec formation équivalente d'un éther et mise en liberté du corps sucré. Tels sont les phénomènes qui établissent, tant par l'analyse que par la synthèse, une extrême analogie de constitution entre les éthers, les corps gras neutres et les composés mannitiques. La seule différence essentielle réside dans les phénomènes relatifs à la mannitane et à la mannite cristallisée ; j'ai déjà insisté sur ce point, je n'y reviendrai pas.

3. Toutefois, si la mannite vient se ranger à côté de l'alcool, par la nature des combinaisons auxquelles les acides donnent naissance, l'existence de plusieurs composés neutres, entre la mannite et un même acide, établit entre

la mannite et l'alcool une différence profonde; mais de là même résulte entre la mannite et la glycérine un nouveau rapprochement. En effet, tandis que l'alcool ne forme qu'une seule série de combinaisons neutres avec les acides, la mannite produit trois séries distinctes, analogues aux trois séries glycériques.

L'une de ces séries est analogue aux éthers; comme eux, elle est formée par l'union de 1 équivalent d'acide et de 1 équivalent de mannitane, avec perte de 2 équivalents d'eau :

Mannite monobutyrique. $C^{14}H^{12}O^{7} = C^{8}H^{8}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{5} - 2HO$;
Mannite monobenzoïque. $C^{20}H^{10}O^{7} = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{5} - 2HO$;
Mannite chlorhydrique.. $C^{6}H^{5}ClO^{3} = HCl + C^{6}H^{6}O^{5} - 2HO$;
Éthylmannite..... $C^{10}H^{10}O^{5} = C^{4}H^{6}O^{2} + C^{6}H^{6}O^{5} - 2HO$.

L'acide mannisulfurique de M. Favre rentre dans cette série :

$$C^{6}H^{6}O^{5}, S^{2}O^{6} = 2(SO^{3}, HO) + C^{6}H^{6}O^{5} - 2HO,$$

au même titre que l'acide sulfovinique rentre dans la série des éthers.

Une autre série est formée par l'union de 2 équivalents d'acide et de 1 équivalent de mannitane, avec élimination soit de 4, soit de 2 équivalents d'eau :

Mannite dibutyrique. $C^{22}H^{18}O^{9} = 2C^{8}H^{8}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{5} - 4HO$;
Mannite distéarique. $C^{78}H^{76}O^{11} = 2C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{5} - 2HO$.

La troisième série, analogue aux corps gras neutres naturels, est formée par l'union de 3 équivalents d'acide et de 1 équivalent de mannitane, avec élimination de 6 équivalents d'eau :

Mannite tribenzoïque $C^{48}H^{18}O^{11} = 3C^{14}H^{6}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{5} - 6HO$;
Mannite tristéarique $C^{114}H^{108}O^{11} = 3C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{5} - 6HO$.

L'acide mannitartrique, tribasique, se rattache à cette série :

$$C^{30}H^{18}O^{35} = 3C^{8}H^{6}O^{12} + C^{6}H^{6}O^{5} - 6HO.$$

4. Si l'on fait agir un alcali sur ces divers corps, tous se dédoublent de la même manière en formant un sel et de la mannitane.

Dans la saponification des corps de la première série, KO remplace, vis-à-vis de l'acide anhydre, le reste $C^6H^5O^4$.

Dans la saponification des corps de la deuxième série, 2KO remplacent, vis-à-vis de l'acide anhydre, le reste $C^6H^4O^3$ dans un cas, et $C^6H^6O^5$ dans l'autre.

Dans la saponification des corps de la troisième série, 3KO remplacent, vis-à-vis de l'acide anhydre, le reste $C^6H^3O^2$.

5. Ces faits montrent que la mannite, de même que la glycérine, présente vis-à-vis de l'alcool précisément la même relation que l'acide phosphorique vis-à-vis de l'acide azotique. En effet, l'acide azotique ne produit qu'une seule série de sels neutres, les azotates monobasiques, tandis que l'acide phosphorique donne naissance à trois séries distinctes de sels neutres, les phosphates ordinaires tribasiques, les pyrophosphates bibasiques et les métaphosphates monobasiques. Ces trois séries de sels traitées par les acides ou par les alcalis énergiques, en présence de l'eau, reproduisent un seul et même acide phosphorique.

De même, tandis que l'alcool ne produit qu'une seule série d'éthers neutres, la mannite donne naissance à trois séries distinctes de combinaisons neutres. Ces trois séries, par leur décomposition totale en présence de l'eau, reproduisent un seul et même corps, la mannitane. La mannitane est donc, comme la glycérine, une sorte d'alcool triatomique.

Ces faits étendent à une multitude de composés nouveaux la théorie des alcools, pourvu que l'on veuille bien donner ce nom à toute substance susceptible de former avec les acides des corps neutres analogues aux éthers. Cette théorie acquiert par là une variété et une complexité tout à fait imprévue. En effet, on est conduit à admettre que la mannite, la glycérine et les matières sucrées analogues peuvent

donner naissance à des séries aussi nombreuses, et plus variées peut-être, que celles des amides et des alcaloïdes, dont l'ammoniaque est le point de départ. A ces combinaisons se rattachent un grand nombre de composés naturels complexes, dont la suite des présentes recherches permettra de fixer la constitution. Sans m'étendre plus longuement sur ces divers points, il suffira de remarquer dès à présent que si la mannite est un alcool triatomique, les composés de la première série, formés par l'union de 1 équivalent d'acide et de 1 équivalent de mannite sont des alcools biatomiques, et chacun des composés de la deuxième série, formés par l'union de 2 équivalents d'acide et de 1 équivalent de mannite, constitue un alcool monoatomique analogue à l'alcool ordinaire. Les mêmes idées s'étendent aux combinaisons de la glycérine, et je développerai bientôt leur application aux combinaisons que forment les acides avec diverses matières sucrées ainsi qu'avec un grand nombre d'autres principes immédiats neutres de nature organique.

A la suite de ce Mémoire, je demanderai la permission de reproduire la liste comparée des combinaisons mannitiques et glycériques que j'ai préparées jusqu'à ce jour; cette liste servira de contrôle aux idées qui viennent d'être signalées.

MANNITE.			GLYCÉRINE.		
		Ann. de Chimie et de Phys., t. XLVII.			
Mannite cristallisée.....	$C^6H^7O^6$	page 301			
Mannitane.....	$C^6H^6O^5$	page 306	Glycérine.....	$C^6H^8O^6$	
Mannide.....	$C^6H^5O^4$	page 312			
			Éther glycérique.....	$C^6H^5O^3$	*Ann. de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIII, p. 281.
		Première série.	S + A — 2 HO.		
Mannite chlorhydrique...	$C^6H^5ClO^5$	page 334	Monochlorhydrine.....	$C^6H^7ClO^4$	tome XLI, page 296
			Monobromhydrine.....	$C^6H^7BrO^4$	*C. R.*, séan. du 14 juil. 1856
Mannite acétique.....	$C^{10}H^8O^7$	page 315	Monacétine.....	$C^{10}H^{10}O^8$	*Annales*, t. XLI, page 277
Mannite monobutyrique..	$C^{14}H^{12}O^7$	page 319	Monobutyrine.....	$C^{14}H^{14}O^8$	» page 261
			Monovalérine	$C^{16}H^{16}O^8$	» page 254
Mannite oléique.....	$C^{42}H^{38}O^7$	page 326	Monoléine	$C^{42}H^{40}O^8$	» page 243
Mannite palmitique.	$C^{38}H^{36}O^7$	page 323	Monopalmitine.....	$C^{38}H^{38}O^8$	» page 238
			Monomargarine.....	$C^{40}H^{40}O^8$	» page 233
			Monostéarine.....	$C^{42}H^{42}O^8$	» page 221
			Monarachine	$C^{46}H^{46}O^8$	voir plus loin.
Mannite monobenzoïque..	$C^{20}H^{10}O^7$	page 327	Monobenzoïcine.....	$C^{20}H^{12}O^8$	» page 290
Éthylmannite.....	$C^{10}H^{10}O^5$	page 341	Sebine	$C^{32}H^{30}O^{16}$	» page 293
Acide mannisulfurique (1).	$C^6H^6O^5, S^2O^6$		Acide sulfoglycérique (1)..	$C^6H^8O^6, S^2O^6$	(monobasique).
			Acide phosphoglycériq. (2).	$C^6H^9O^7, PO^5$	(bibasique).
			Acide tartroglycérique (3).	$C^{14}H^{12}O^{16}$	(monobasique).
			Glycérammine.....	$C^6H^9AzO^4$.	
			A cette série se rattachent les deux corps suivants : S + A - 4 HO.		
			Épichlorhydrine	$C^6H^5ClO^2$	*Annales*, 3e s., t. XLI, 299.
			Épibromhydrine	$C^6H^5BrO^2$ (4).	

(1) M. Pelouze. (2) Berzelius. (3) M. Favre. (4) J'indiquerai encore les combinaisons formées par 2 équivalents de glycérine : Iodhydrine..... $C^{12}H^{11}IO^6$, *Ann. de Ch et de Phys.*, 3e s., t. XLIII, p. 280. Une amide azotée..... $C^{12}H^{13}BrAzO^4$. Hémibromhydrine.. $C^{12}H^8BrO^4$. Une amide phosphorée. $C^{12}H^9Br^3P$.

Combinaison formée par 6 équivalents de glycérine : Bromhydrine hexaglycérique..... $C^{36}H^{27}BrO^{14}$.

Deuxième série. $S + 2A - 4HO$
$- 2HO$

MANNITE.			GLYCÉRINE.			
			Dichlorhydrine.....	$C^6H^6Cl^2O^2$	*Annales*, t. XLI, p. 297.	
			Dibromhydrine..... ...	$C^6H^6Br^2O^2$		
	Ann. de Chimie et de Physique, 3e série, t. XLVII.		Diacétine.....	$C^{14}H^{12}O^{10}$	»	page 278
Mannite dibutyrique....	$C^{22}H^{18}O^9$	page 321	Dibutyrine.....	$C^{22}H^{22}O^{12}$	»	page 264
			Divalérine.....	$C^{26}H^{26}O^{12}$	»	page 255
			Dioléine..... ..	$C^{78}H^{74}O^{12}$	»	page 250
			Dipalmitine.....	$C^{70}H^{70}O^{12}$	»	page 240
Mannite distéarique.....	$C^{78}H^{76}O^{11}$	page 324	Distéarine.....	$C^{78}H^{78}O^{12}$	»	page 226
			Diarachine...	$C^{84}H^{84}O^{12}$		
			Diéthyline.....	$C^{14}H^{16}O^6$	»	page 305
			Benzochlorhydrine.....	$C^{20}H^{11}ClO^6$	»	page 301
			Stéarochlorhydrine.....	$C^{42}H^{41}ClO^6$	»	page 304
			Acétochlorhydrine.....	$C^{10}H^9ClO^6$?	»	page 303
Mannite dinitrique (1)...	$C^6H^4O^3, 2AzO^5$?		Butyrochlorhydrine.....	$C^{14}H^{13}ClO^6$?	»	page 303
			Oléomargarine naturelle?...		»	page 242
			Diricinélaïdine naturelle (2).			

(1) Voir plus haut, p. 339.

(2) M. J. Bouis.

Troisième série. $S + 3A - 6HO$.

MANNITE.

GLYCÉRINE.

		Annales, 3e série, t. XLI,	
Tribromhydrine	$C^6H^5Br^3$ (1)	»	
Triacétine	$C^{18}H^{14}O^{12}$	»	page 282
Tributyrine	$C^{30}H^{26}O^{12}$	»	page 267
Trivalérine	$C^{36}H^{32}O^{12}$	»	page 257
Trioléine	$C^{114}H^{104}O^{12}$	»	page 251
Tripalmitine	$C^{102}H^{98}O^{12}$	»	page 240
Trimargarine	?	»	page 236
Tristéarine	$C^{114}H^{110}O^{12}$	»	page 228
Triarachine	$C^{126}H^{122}O^{12}$		
Tribenzoïcine	$C^{18}H^{20}O^{12}$	»	page 293
Trinitrine (3)			
Valérodichlorhydrine	$C^{16}H^{14}Cl^2O^4$	»	page 304
Triallyline	$C^{24}H^{20}O^6$	*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XLII, p. 234.	

Mannite tristéarique	$C^{114}H^{108}O^{11}$	page 326
Mannite tribenzoïque	$C^{48}H^{18}O^7$	page 329
Mannite trinitrique (2)	$C^6H^3O^2, 3AzO^5 + HO$	
Acide mannitartrique	$C^{30}H^{18}O^{35}$ (tribasique)	

Ann. de Chimie et de Phys., 3e série, t. XLVII, p. 330.

(1) Et hydrate de tribromhydrine.. $C^6H^7Br^3O^2$. (2) Voir plus haut, p. 339. (3) M. Williamson.

SUR LES ARACHINES;

PAR M. MARCELLIN BERTHELOT.

1. MM. Scheven et Gössmann ont publié récemment (*Annalen der Chimie und Pharmacie*, t. XCVII, mars 1856, p. 257) la suite de leurs recherches sur l'acide arachique, acide gras nouveau analogue à l'acide stéarique, trouvé par M. Gössmann dans l'huile d'*Arachis hypogæa*. Ils représentent cet acide par la formule $C^{40}H^{40}O^4$, et décrivent avec détails les sels de l'acide arachique, son éther, son amide et l'une de ses combinaisons glycériques (arachine).

Sans rappeler ici les trois premiers points, qui paraissent traités avec beaucoup de soin, je demanderai la permission de présenter quelques réflexions relativement à la préparation de l'arachine. Ce point est assez important, car la préparation et la purification des corps gras neutres sont beaucoup plus délicates que celles des éthers, et l'oubli de certaines précautions pourrait jeter une grande confusion dans l'interprétation des résultats.

2. Mais d'abord je transcrirai la partie du Mémoire de MM. Scheven et Gössmann, que je veux discuter.

« Parties égales de glycérine sirupeuse et d'acide ara-
» chique ont été fondues ensemble dans un tube de verre.
» Comme le mélange, chauffé pendant quelques jours à
» 100 degrés, ne présentait aucun changement appréciable,
» on a élevé graduellement la température à 210 degrés,
» et on l'a maintenue jusqu'à ce que la masse commençât
» à jaunir. Après refroidissement, le tube fut ouvert; le
» mélange renfermait encore un excès de glycérine : on le
» fit fondre à diverses reprises dans l'eau chaude. La masse
» desséchée était peu soluble dans l'alcool ordinaire bouil-
» lant : aussi fut-elle dissoute dans un mélange d'alcool ab-
» solu et d'éther. Même alors la dissolution fut très-diffi-

» cile.... La combinaison ainsi préparée est l'arachine » artificielle.... » Suivent les propriétés et l'analyse.

3. La substance ainsi obtenue n'est pas formée par un principe unique; c'est un mélange de diarachine neutre et *d'acide arachique libre* que les auteurs n'ont pas cherché à séparer; j'établirai ce point tout à l'heure par l'expérience. D'ailleurs il n'était pas douteux, car dans la préparation des corps gras neutres par union directe de la glycérine avec l'acide gras, une portion seulement forme un composé neutre, tandis qu'une grande partie de l'acide gras d'une part, de la glycérine de l'autre, demeurent en liberté. J'ai insisté sur ce fait (1), qui résulte surtout de l'action décomposante de l'eau, produit nécessaire de la réaction. Aussi est-il nécessaire de débarrasser le corps gras neutre non-seulement de l'excès de glycérine, ce qui est très-facile, mais aussi de l'excès d'acide gras. Ce dernier point, dans le cas des acides gras fixes, ne peut être atteint sûrement que par le procédé suivant (2) : on fond au bain-marie la matière grasse brute contenue dans un petit ballon, on y ajoute une quantité notable de chaux éteinte, puis un peu d'éther, et on fait digérer le tout au bain-marie pendant un quart d'heure. Cela fait, on traite le mélange par l'éther bouillant; l'acide gras demeure uni à la chaux, et le corps gras neutre entre seul en dissolution dans l'éther. On évapore l'éther : le produit de cette évaporation *dissous* dans l'alcool bouillant ne doit exercer aucune action sur la teinture de tournesol *dissoute* dans le même véhicule : s'il la rougit, ce qui arrive souvent, il faut répéter le traitement par la chaux éteinte.

4. Pour donner aux critiques qui précèdent une vérification expérimentale, j'ai cru utile de préparer les combinaisons de l'acide arachique avec la glycérine.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLI, page 308.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLI, page 221.

L'acide arachique se comporte vis-à-vis de la glycérine comme l'acide stéarique, et forme dans des conditions analogues trois combinaisons neutres semblables aux stéarines :

La monarachine. $C^{76}\ H^{76}\ O^{8} = C^{40}\ H^{40}\ O^{4} + C^{6}\ H^{8}\ O^{6} - 2\ HO.$
La diarachine... $C^{86}\ H^{86}\ O^{12} = 2\,C^{40}\ H^{40}\ O^{4} + C^{6}\ H^{8}\ O^{6} - 2\ HO.$
La triarachine. . $C^{126}\ H^{122}\ O^{12} = 3\,C^{40}\ H^{40}\ O^{4} + C^{6}\ H^{8}\ O^{6} - 6\ HO.$

Les analyses de ces composés confirment la formule $C^{40}\ H^{40}\ O^{4}$ attribuée à l'acide arachique.

5. La monarachine s'obtient en chauffant l'acide arachique avec la glycérine pendant huit heures à 180 degrés. Cette température ne doit pas être dépassée. On l'isole et on la purifie par la chaux et l'éther. C'est une matière neutre, blanche, presque insoluble dans l'éther froid, peu soluble dans l'éther bouillant, d'où elle se dépose en fines granulations. Fondue, elle présente l'aspect de la cire.

La monarachine renferme :

C.....	71,7
H.....	12,0

La formule

$$C^{76}\ H^{76}\ O^{8}$$

exige :

C.....	71,5
H.....	11,9

6. La diarachine s'obtient : 1° en chauffant la glycérine et l'acide arachique entre 200 et 230 degrés pendant six heures; 2° en chauffant la monarachine et l'acide arachique avec une trace d'eau entre 200 et 230 degrés pendant huit heures. On l'extrait par la chaux et l'éther.

C'est une matière neutre, blanche, presque insoluble dans l'éther froid, très-peu soluble dans l'éther chaud : elle s'en sépare sous forme de grains excessivement fins, dont la nature cristallisée n'est pas évidente, même avec le concours d'un très-fort grossissement. La diarachine est plus soluble dans le sulfure de carbone que dans l'éther;

mais ses dissolutions, abandonnées à une évaporation spontanée lente, ne la fournissent pas en cristaux appréciables.

La diarachine renferme :

Premier procédé.

C..... 74,1
H. 12,2

Second procédé. — Première préparation.

C..... 73,9
H..... 12,7

Seconde préparation.

C..... 73,8
H..... 12,7

La formule

$C^{86} H^{86} O^{12}$

exige :

C... 73,9
H..... 12,3

La diarachine fond vers 75 degrés. Chauffée sur une lame de platine, la diarachine se volatilise presque entièrement. Elle brûle avec une flamme blanche et sans laisser de cendres.

Chauffée à 100 degrés pendant soixante-dix heures avec de la chaux éteinte, la diarachine se saponifie complétement et régénère la glycérine et l'acide arachique.

Les conditions dans lesquelles se forme la diarachine (premier procédé) étant sensiblement les mêmes que celles dans lesquelles se sont placés MM. Scheven et Gössmann, j'ai cru utile de déterminer combien le produit brut de la réaction de l'acide arachique sur la glycérine renfermait d'acide gras libre :

Cent parties du corps gras brut obtenu renfermaient,

dans mon expérience :

Acide arachique libre.....	42,6
Diarachine.....	57,4

L'acide libre a été déterminé directement par la méthode suivante : J'ai d'abord vérifié que l'acide arachique dissous dans l'alcool bouillant rougit la teinture de tournesol *dissoute* dans l'alcool; si à la liqueur on ajoute de l'eau, l'acide gras se précipite et le tournesol vire au bleu : ce phénomène est caractéristique pour les acides gras (1). Ce fait constaté, j'ai dissous $0^{gr},200$ du corps gras brut dans l'alcool bouillant, j'ai ajouté du tournesol, et j'ai versé goutte à goutte une solution titrée d'eau de chaux jusqu'à réaction alcaline permanente. La quantité de chaux employée indique la proportion de l'acide gras libre.

7. La triarachine s'obtient en faisant fondre la diarachine avec 15 à 20 fois son poids d'acide arachique; on introduit le mélange *parfaitement sec* dans un tube, et on chauffe entre 200 et 220 degrés pendant huit à dix heures. On extrait et on purifie la triarachine par la chaux et l'éther. C'est une matière neutre, analogue aux deux précédentes, et de même très-peu soluble dans l'éther.

La triarachine renferme :

C.....	77,1
H.....	12,6

La formule

$$C^{126}H^{122}O^{12}$$

exige :

C.....	77,6
H.....	12,5

(1) Chevreul, *Recherches sur les corps gras*, page 48.

SUR LA SOLUBILITÉ DES GAZ DANS LES DISSOLUTIONS SALINES, POUR SERVIR A LA THÉORIE DE LA RESPIRATION;

PAR M. FERNET,

Ancien Élève de l'École Normale, Professeur adjoint au lycée Saint-Louis.

Présenté à l'Académie des Sciences, le 31 décembre 1855.

Les expériences bien connues de M. Magnus, sur les quantités de gaz dégagées du sang artériel et du sang veineux, ont montré que le sang artériel fournit pour 1000 volumes de liquide, 100 à 130 volumes d'oxygène; la même quantité d'eau pure saturée avec de l'air ne dissout, d'après Gay-Lussac, que $9^{vol},25$ du même gaz : le sang artériel a donc pour l'oxygène une propriété absorbante dix à quinze fois égale à celle de l'eau. Des expériences récentes de M. Bunsen (*Ann. der Chemie und Pharmacie,* Heidelberg, januar. 1855), semblent, il est vrai, assigner à l'eau un coefficient d'absorption pour l'oxygène un peu supérieur à celui qu'a indiqué Gay-Lussac; cependant ce coefficient reste encore environ dix fois moindre que celui du sang artériel. L'absorption de l'azote et celle de l'acide carbonique, quoique présentant des différences moins considérables, donnent lieu encore à des remarques analogues; d'où ressort cette remarque générale, que le sang a, pour les gaz qui interviennent dans la respiration, une propriété absorbante toute différente du pouvoir dissolvant de l'eau pure.

Ce phénomène ne peut tenir évidemment qu'à certaines parties constituantes du sang, qui fixeraient l'oxygène en plus grande quantité que ne peut faire l'eau elle-même; et si les globules sont considérés en général comme le principal agent de transport, ce n'est cependant pas à eux seuls que peut être attribuée cette action tout entière. Il reste

donc à savoir quel rôle peuvent jouer, dans l'acte de la respiration, les éléments qui existent dans le sang à l'état de dissolution.

Or on sait déjà, par quelques expériences dues à divers chimistes, et dont les résultats n'ont point été coordonnés jusqu'ici, que des substances ayant pour les gaz une affinité chimique, même très-faible, peuvent donner à l'eau une faculté d'absorption bien plus considérable. Ces phénomènes doivent être sans doute attribués à une sorte de combinaison plutôt qu'à une dissolution proprement dite, puisqu'ils n'obéissent plus aux lois de Dalton. On sait, en effet, que les volumes de gaz absorbés dans ces conditions ne croissent plus proportionnellement aux pressions (Liebig, *Nouvelles Lettres sur la Chimie*, lettre XXXI).

Mais quelles que soient la nature intime de ce phénomène et l'idée qu'il convient de s'en former, il serait intéressant de savoir quels sont, parmi les principes solubles du sang, ceux qui ont une influence semblable, quels sont ceux qui n'interviennent pas dans cette partie de la fonction et peuvent manquer sans qu'elle soit troublée. Le sang des animaux offre d'ailleurs, dans les divers embranchements, et même dans les diverses classes de chaque embranchement, des différences très-grandes et trop peu connues encore, sous le rapport de la composition : ces différences doivent avoir quelques relations plus ou moins immédiates, avec le milieu et les conditions dans lesquels ils vivent, en sorte que la présence ou l'absence de tel ou tel principe soit liée à tel ou tel mode d'existence. La connaissance du rôle de chaque élément du sang dans la fonction de respiration serait peut-être propre à jeter sur cette question quelque lumière. Enfin la théorie de la respiration végétale en recevrait peut-être elle-même quelque éclaircissement.

Telles sont les idées principales qui m'ont fait entreprendre ces recherches; elles ont toutes été faites au laboratoire de chimie de l'École Normale, par la méthode que

je propose à l'Académie. Cette méthode consiste à prendre successivement des dissolutions diversement concentrées des principaux sels qu'on trouve dans le sang, et à déterminer les coefficients d'absorption de l'oxygène, de l'acide carbonique et de l'azote dans ces dissolutions, en les comparant aux coefficients de solubilité des mêmes gaz dans l'eau pure, à la même température.

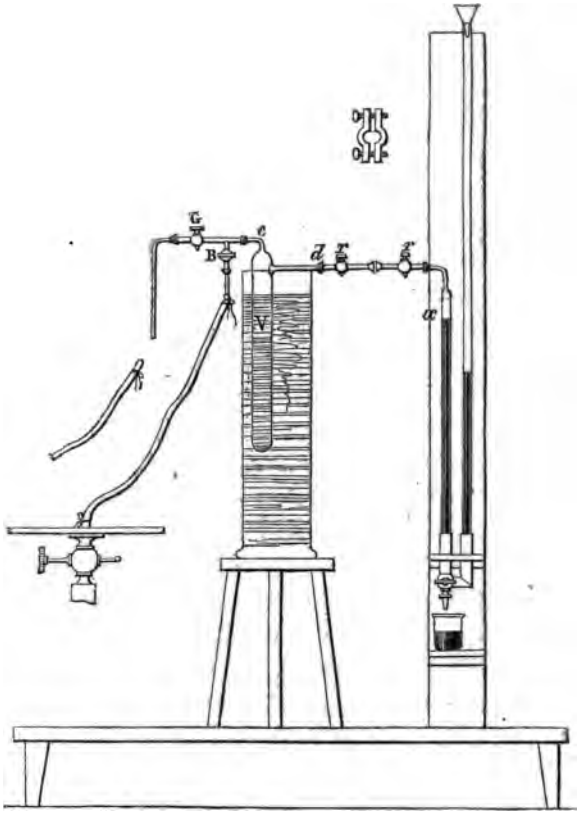
Le procédé suivant me paraît d'ailleurs, à cause de la facilité des manipulations et de l'exactitude dont il est susceptible, pouvoir être appliqué à rechercher, au point de vue de la physique pure, les coefficients de solubilité des gaz dans les liquides, avec une grande approximation.

L'appareil dans lequel se fait l'absorption est un cylindre de verre V, qu'on peut fabriquer à la lampe avec un gros tube, de 35 millimètres de diamètre, et de 28 à 30 centimètres de longueur. A l'extrémité supérieure sont soudés deux tubes de verre : l'un (c), de diamètre suffisant pour laisser facilement passage aux liquides, est mastiqué à l'une des branches horizontales d'un T en cuivre, dont les deux autres branches portent chacune un petit robinet, et permettent de faire communiquer l'appareil avec un gazomètre et avec une machine pneumatique; l'autre tube (d) est capillaire et communique avec un manomètre par deux petits robinets d'acier (r, r), qui peuvent à volonté se séparer ou se réunir. Le mode de réunion est celui que M. Regnault a employé dans quelques-uns de ses appareils; ce sont deux petits cônes d'acier serrés dans une gorge métallique (1); le manomètre est aussi celui qu'il a employé dans plusieurs séries d'expériences : les niveaux du mercure sont relevés au cathétomètre. Le cylindre est plongé dans un bain d'eau, dont on observe la température, chaque fois qu'il est nécessaire, avec de

(1) La figure représente les deux cônes séparés, et la gorge métallique au-dessus, à une échelle un peu plus grande.

bons thermomètres qui y restent placés pendant tout le temps de l'expérience.

Il s'agit maintenant d'introduire successivement dans l'appareil une certaine quantité de gaz dont on puisse dé-



terminer le volume, la pression et la température, puis un volume connu de liquide; d'agiter le liquide au contact du gaz assez longtemps pour que l'absorption soit complète; enfin de mesurer avec exactitude la pression, le volume et la température du gaz restant. Voici comment on y parvient.

Le cylindre étant séparé du manomètre, on met les robinets du T en cuivre en communication, par l'intermédiaire de petits tubes de verre qui y sont mastiqués, l'un (B) avec une machine pneumatique, l'autre (G) avec un gazomètre ou avec l'appareil qui produit le gaz. On peut alors faire le vide cinq ou six fois dans le cylindre, en le laissant chaque fois se remplir lentement de gaz pur : il suffit pour cela de régler l'entrée du gaz par le robinet. L'appareil une dernière fois plein de gaz, sous une pression voisine de la pression atmosphérique, on emplit le manomètre de mercure, en continuant de verser le métal par la grande branche jusqu'à ce qu'on le voie s'écouler par le petit robinet d'acier : on établit la communication avec le cylindre, et on fait écouler du mercure par le robinet inférieur du manomètre jusqu'à ce que le niveau arrive dans la branche fermée à un point de repère marqué sur le verre α. On vérifie d'ailleurs l'affleurement avec la lunette du cathétomètre. Le cylindre et l'espace manométrique jusqu'au trait α ayant été jaugés à une température connue, on a le volume du gaz : sa température est celle du bain ; la pression est observée sur le manomètre. Or, d'après la manière dont on a opéré, en augmentant le volume du gaz on a rendu sa pression moindre que la pression atmosphérique; c'est là ce qui va permettre d'introduire le liquide d'une manière très-simple. Si on détache en effet le tube de caoutchouc qui amenait le gaz, et qu'on plonge le tube de verre dans une dissolution saline, au moment où l'on ouvrira le robinet G la pression atmosphérique fera monter une certaine quantité de la dissolution dans le cylindre. Deux pesées faites, l'une avant, l'autre après l'introduction du liquide, en feront connaître le poids, et par suite le volume avec une grande exactitude. On agite le liquide au contact du gaz aussi longtemps qu'on le juge convenable, on rétablit la communication avec le manomètre, et on ramène le niveau dans la branche fermée au même trait α. On attend

que le mercure reste stationnaire, et on connaît le volume de gaz non absorbé, sa température et sa pression. Cette température et cette pression sont en même temps celles sous lesquelles a eu lieu l'absorption. Les deux volumes ramenés à 0 degré, et à la pression de $0^m,760$, donnent par différence le volume du gaz absorbé; on prend le rapport de ce volume à celui du liquide, et on obtient ainsi, par un calcul simple, le coefficient d'absorption relatif aux conditions de l'expérience : dans chaque expérience, le résultat numérique peut être calculé rapidement par logarithmes.

Le volume du tube à absorption et celui du tube manométrique jusqu'au trait α ont été mesurés, une fois pour toutes, par la méthode ordinaire, au moyen de pesées faites à une température connue : dans chaque expérience on pourrait tenir compte, s'il était nécessaire, de la dilatation du verre, mais cette correction est le plus souvent sans importance. Pour avoir la force élastique du gaz, on mesure la pression atmosphérique sur un bon baromètre, on prend avec un cathétomètre la différence des niveaux dans le manomètre, et il reste à retrancher de la pression ainsi obtenue celle de la vapeur d'eau qui peut se trouver mélangée au gaz. Or l'espace étant nécessairement saturé de vapeur dans l'observation qui suit l'absorption du gaz, j'ai préféré me placer dans les mêmes conditions pour l'observation qui la précède, et j'ai fait arriver le gaz dans l'appareil, en lui faisant traverser des vases pleins d'eau pure : la force élastique de la vapeur d'eau correspondante à chaque température est alors indiquée par les Tables de M. Regnault.

Enfin la nature même des applications auxquelles je désirais conduire ces recherches, en restreignant les limites de température aux conditions atmosphériques qui peuvent se présenter successivement pendant les diverses saisons, m'a permis de laisser toujours l'eau du bain qui entoure le cy-

lindre à la température ambiante, et par suite d'obtenir cette température avec une grande exactitude, à cause de sa constance pendant un très-long temps.

Je ferai remarquer, en terminant cet exposé de la méthode, que tous les volumes ont été déterminés par des pesées, c'est-à-dire avec un degré d'exactitude que la mesure directe peut difficilement atteindre, et qui reste le même pour la détermination de toutes les données numériques de l'expérience.

Quant aux dissolutions salines, il est indispensable de les priver complétement de tous les gaz qui pourraient être en dissolution dans l'eau. Pour cela je prépare à l'avance un certain nombre de flacons de ces diverses dissolutions, de la manière suivante : je place de petits flacons à l'émeri, pleins jusqu'aux trois quarts d'eau distillée, dans un bain de chlorure de calcium, et je fais bouillir pendant une heure et demie environ; puis je verse dans chacun d'eux, au moyen d'une burette graduée, quelques divisions d'une dissolution titrée faite d'avance avec de l'eau distillée et bouillie. Je maintiens l'ébullition pendant quelques minutes encore, je bouche le flacon et je le conserve renversé sur du mercure recouvert d'une petite couche d'huile. Le flacon ne reste ouvert que quelques secondes, pendant qu'on y introduit le tube de l'appareil, et ce tube va chercher le liquide jusqu'au fond du vase ; il est donc permis de supposer que la dissolution n'a pas absorbé de gaz pendant la manipulation : chaque flacon ne sert du reste qu'à une expérience. La pesée du flacon plein et celle du flacon vide donnent, avec le nombre de divisions de la dissolution titrée qu'on y a introduite, la composition en centièmes de la liqueur qu'il contient.

Les sels ont été pris aussi purs que possible et soumis à plusieurs cristallisations avant d'être employés. Les gaz sont purifiés par les méthodes chimiques ordinaires.

Ces travaux, commencés depuis quelques mois, m'ont

déjà donné quelques résultats dont j'espère présenter bientôt un tableau complet à l'Académie. La répétition des expériences m'a permis de constater la certitude de la méthode par la constance des nombres obtenus dans des conditions diverses.

Voici le résumé des principaux résultats donnés par les recherches déjà faites, qui ont eu principalement pour objet l'absorption de l'acide carbonique par l'eau pure d'abord, et ensuite par des dissolutions de phosphate de soude, de chlorure de sodium et de carbonate de soude. Jusqu'ici les coefficients de solubilité de l'acide carbonique dans l'eau pure donnés par M. Bunsen (1), pour les diverses températures de 0 à 20 degrés, s'accordent assez bien avec ceux que me donne la méthode précédente : les nombres donnés dans son Mémoire sont cependant un peu plus faibles, ce qui semblerait indiquer une absorption un peu moins complète dans l'appareil dont il donne la description. Le chlorure de sodium, dans la proportion de 15 pour 100 environ, diminue l'absorption à peu près de moitié. Pour le phosphate de soude, les volumes de gaz absorbés augmentent, avec les proportions de sel dissous, d'une manière extrêmement rapide. En outre, tous les nombres trouvés jusqu'ici me paraissent pouvoir être déduits du coefficient de solubilité du gaz dans l'eau pure, en y ajoutant le produit d'un coefficient constant par le titre de la dissolution : ce résultat semble confirmer cette idée théorique qu'il y aurait là, outre la dissolution du gaz dans l'eau, phénomène tout physique et soumis à des lois bien connues, une combinaison véritable avec le sel qui viendrait compliquer la marche du phénomène. Il en est à peu près de même du carbonate de soude, auquel les mêmes remarques sont applicables avec une valeur différente du coefficient constant (2).

(1) Ouvrage cité.

(2) Les valeurs des coefficients qui satisfont aux résultats donnés par

Je compte poursuivre ces recherches en multipliant les déterminations relatives aux corps déjà étudiés, et les étendre à l'oxygène, à l'azote, en faisant absorber ces différents gaz par des dissolutions artificielles des principaux éléments du sang ou de la séve végétale.

SUR L'ASSAINISSEMENT DES VILLES;

PAR M. HERVÉ MANGON,
Ingénieur des Ponts et Chaussées.

On comprend instinctivement, depuis bien longtemps déjà, que les immondices des villes sont de précieux engrais qu'il faut rendre à l'agriculture. Tous les jours de nouveaux projets sont présentés pour atteindre ce but.

Le principe de toutes les idées mises en avant consiste dans l'emploi de pompes à vapeur, destinées à transporter, hors de Paris par exemple, les produits fertilisants et à répandre ces liquides sur les champs par arrosage. Le degré de concentration des liquides varie seulement d'un projet à l'autre, selon que l'auteur suppose l'administration municipale plus ou moins disposée à admettre le coulage direct des matières dans les égouts, le système exclusif des fosses étanches plus ou moins modifié, ou, enfin, un système de canaux spéciaux d'évacuation de ces matières.

Nous sommes loin de nier les avantages des systèmes proposés et les améliorations qu'ils réaliseraient sur le système actuel d'assainissement de Paris. Mais la lenteur même qu'on apporte à leur mise à exécution prouve que le problème présente des difficultés de plus d'un genre. Il est donc permis de faire remarquer que la science fournit le moyen d'arriver

---

l'expérience sont 0,069 pour le phosphate de soude, et 0,088 pour le carbonate de soude.

à une solution complète que les auteurs des projets les mieux étudiés jusqu'à présent n'ont pas aperçue.

Et d'abord, peut-on sans inconvénient jeter sur un terrain cultivé quelconque l'équivalent de sa fumure en liquides, de la nature de ceux dont il s'agit? Non assurément; toutes les personnes qui ont observé de près et soigneusement la question, savent parfaitement que si certains terrains désinfectent immédiatement les liquides versés à leur surface, d'autres sont loin de produire cet effet. Dans quelles conditions doit-on se placer pour que la désinfection ait lieu, pour que les excrétions d'une ville soient pour les plantes un aliment convenable? C'est ce que n'ont pas examiné, à notre connaissance, les auteurs des projets.

Consulté dans un cas analogue, au sujet des vinasses de betteraves dont les distillateurs du Nord ne savaient comment se débarrasser sans infecter les cours d'eau du pays, nous avons indiqué une solution pratique qui a été sanctionnée depuis par une décision administrative.

Comme l'oxygène de l'air suffisait pour désinfecter ces vinasses ou plutôt pour prévenir leur infection, on devait réussir en les répandant sur un terrain drainé. Les expériences faites au laboratoire de l'École des Ponts et Chaussées ayant réussi, la pratique en grand de ce procédé put être conseillée avec une entière confiance.

La désinfection des déjections des villes appliquées à l'agriculture n'est, du reste, que le petit côté de la question. Elle résultera toujours secondairement de circonstances plus importantes à réaliser.

En effet, on ignorait jusqu'à présent par quelle voie, par quelle réaction l'azote entre dans la composition des végétaux. Cette question est maintenant éclaircie. Les dernières expériences de M. Boussingault ne laissent aucun doute à cet égard. L'acide azotique des nitrates joue, pour la fixation de l'azote, le même rôle que l'acide carbonique pour la fixation du carbone. Ainsi, des nitrates étant donnés, la

nature se charge de les transformer en produits végétaux utiles ; c'est un fait acquis aujourd'hui à la science agricole.

Si une terre fumée n'est qu'une large nitrière artificielle, que faut-il faire des déjections des villes? Il faut régulariser le travail de la nature, il faut employer ces déjections et les absorber au profit de grandes nitrières artificielles où elles seront brûlées et converties en nitrates, où, par conséquent, elles seront à la fois désinfectées et préparées, sans perte, sous la forme la plus favorable aux usages de l'agriculture. Entasser les débris infects sans les aérer, c'est perpétuer et centupler leur infection. Au contraire, les aérer en présence de la chaux et des alcalis, c'est assurer leur désinfection plus prompte, mais aussi c'est les convertir en nitrates. En effet, pour constituer une nitrière artificielle, il suffit de réunir des terres poreuses calcaires ou alcalines et des débris animaux ou végétaux, sous l'influence de l'air et d'une température favorable.

Théoriquement, convertir en nitrière toutes les déjections d'une ville serait donc un moyen de les désinfecter et d'en assurer à l'agriculture l'emploi complet, exact, sous la forme la plus transportable. Mais la marche des nitrières est lente ; elle est mal connue, par suite difficile à régler.

Or, en s'aidant des faits nouveaux que présente l'air ou plutôt l'oxygène *ozonisé*, on s'explique tout à coup beaucoup de faits qui restaient incompréhensibles dans les descriptions les plus exactes des nitrières artificielles, beaucoup d'observations pratiques sur l'emploi des fumiers et celui de la marne.

Suivant toutes les probabilités, il se forme surtout des nitrates quand on met en présence l'air ozonisé et des calcaires contenant des produits ammoniacaux, ou des matières organiques pouvant en produire.

On le voit donc, si l'on faisait traverser par de l'air ozonisé des couches de sol calcaire arrosées de matières or-

ganiques, on produirait des azotates en grande quantité.

Mais, sans recourir à l'emploi de l'air ozonisé, on peut dire qu'un terrain riche en calcaire et drainé forme une immense nitrière : nitrière peu active, dont la surface pourrait présenter la plus grande fertilité, tandis que dans l'intérieur se prépareront, pour les terres moins heureusement partagées, les nitrates, c'est-à-dire de riches engrais d'un transport facile.

Inutile d'ajouter que la combustion lente qui se produit alors dans le sol, désinfecte immédiatement les liquides d'arrosage.

L'eau des terres drainées contient presque toujours en effet, je l'ai constaté par de nombreuses expériences comparatives, plus de nitrates qu'il n'y en a dans les eaux recueillies à la surface.

Pour revenir à l'assainissement de Paris, les terrains qui l'entourent semblent disposés exprès pour la création de ces grands centres de production de nitrates. Le calcaire grossier de la plaine de Montrouge, la Champagne crayeuse, pourraient absorber, et bien au delà, tous les engrais liquides de la grande cité.

Quel sera le résultat pratique de ces conjectures et des expériences en cours d'exécution? Nul ne saurait le dire assurément aujourd'hui; mais cette voie est, je ne crains pas de l'affirmer, celle où il faut chercher la solution du problème de l'assainissement des villes et de la conservation de leurs excrétions au profit de l'agriculture.

SUR LA SAPONIFICATION DES CORPS GRAS PAR LES OXYDES ANHYDRES;

Par M. J. PELOUZE.

On admet généralement que la saponification dès corps gras ne saurait s'accomplir sans la présence de l'eau.

Les expériences dont j'ai l'honneur d'entretenir l'Académie prouvent que cette opinion n'est pas rigoureusement exacte, et que les oxydes métalliques anhydres sont aptes à former des savons tout aussi bien que les mêmes bases hydratées ou mêlées à l'eau.

Le corps gras que j'ai le plus souvent employé est le suif; mais j'ai aussi opéré sur des huiles, et mes résultats peuvent être considérés comme s'appliquant aux diverses classes des corps gras neutres.

La chaux anhydre mêlée au suif en détermine vers 250 degrés la saponification complète. Le savon calcaire décomposé par un acide donne une quantité d'acide gras représentant 95 à 96 pour 100 du poids du suif soumis à l'expérience.

Ces acides gras m'ont paru en tout point identiques avec ceux retirés du suif de M. Chevreul.

Le même savon cède à l'eau de la glycérine mêlée avec une très-petite quantité d'un sel calcaire formé par un acide soluble dans l'eau, dont je n'ai pas déterminé la nature.

Pendant la réaction, il se dégage du mélange de matière grasse et de chaux anhydre une fumée blanche d'une odeur de sucre brûlé, dans laquelle on distingue aussi celle de l'acétone.

Ces vapeurs, dont le poids n'excède pas en général 2 à 3 pour 100 de celui du suif, ont été condensées. On y a trouvé de l'eau, de l'acétone et de la glycérine.

Il suffit de 10 parties de chaux anhydre pour saponifier complétement 100 parties de suif; avec 12 ou 14, la saponification se produit avec une facilité beaucoup plus grande.

Lorsqu'on opère sur une quantité considérable de mélange, il devient très-difficile, même en retirant la masse du feu quand le thermomètre qui sert d'agitateur marque 250 ou 260 degrés, d'empêcher que l'action ne devienne très-tumultueuse. Le mélange se boursoufle, répand des fumées excessivement épaisses, la température s'élève ra-

pidement, et la décomposition prend le caractère d'une destruction ordinaire par le feu. Il ne reste plus qu'une masse noire carbonisée.

La baryte et la strontiane anhydres effectuent la saponification du suif et des huiles, comme la chaux.

L'oxyde de plomb lui-même détermine d'une manière très-nette le même mode de décomposition des corps gras.

Il est très-facile, en élevant graduellement la température d'un mélange de massicot ou de litharge et de suif, de produire un savon de plomb dont l'acide azotique faible extrait des acides margarique, stéarique et oléique ordinaires, dont le poids s'élève, comme avec la chaux, à 95 et 96 pour 100 du poids du suif.

La formation des acides gras avec le suif et les oxydes métalliques anhydres est un fait nouveau et intéressant, mais qui ne change rien, je me hâte de le dire, à la théorie de la saponification de M. Chevreul, ni aux expériences si nombreuses et si précises sur lesquelles elle s'appuie. En effet, M. Chevreul, en démontrant que dans l'acte de saponification les éléments de l'eau se fixent sur la glycérine et sur les acides gras, a envisagé ces acides non pas dans leurs sels, mais seulement dans leur état de liberté, c'est-à-dire après qu'ils avaient été éliminés des savons, opération pendant laquelle on sait que les acides se combinent avec l'eau. J'ajouterai même que loin de modifier les vues de M. Chevreul, mes expériences leur donnent en quelque sorte un nouvel appui.

En effet, lorsqu'on saponifie le suif par l'oxyde de calcium, si les acides anhydres qu'on peut supposer tout formés dans la matière grasse sont respectés entièrement, il n'en est pas de même de la glycérine. Le suif perd 2 pour 100 au moins de son poids, et on ne peut attribuer cette perte qu'à une décomposition correspondante de la glycérine.

En résumé, si la saponification par les bases anhydres est

complète eu égard aux acides gras, elle indique relativement à la glycérine un ordre de phénomènes plus compliqué.

Les acides anhydres saponifient aussi les corps gras neutres à une température élevée, mais l'action est lente, difficile et incomplète.

On a fait passer pendant plusieurs heures un courant de gaz acide chlorhydrique sec dans du suif entretenu à 250 degrés. Il s'est produit des vapeurs abondantes de chlorhydrine, dont la découverte récente est due à M. Berthelot. Le résidu a cédé aux alcalis la moitié environ de son poids d'acides gras. Une partie considérable de suif n'était pas saponifiée, elle était mêlée à des matières colorantes qui n'ont pas été examinées.

J'avais pensé d'abord que la fabrication des bougies stéariques pourrait tirer quelque parti des observations précédentes, en ce sens que la saponification du suif se fait beaucoup plus rapidement avec la chaux anhydre que par les procédés ordinaires, et qu'elle exige d'ailleurs moins de chaux et subséquemment moins d'acide sulfurique pour la décomposition du savon; mais j'ai bientôt trouvé dans la chaux éteinte ou monohydratée une autre modification aux procédés actuels bien préférable à la précédente, et qui est appelée, si je ne me trompe, à rendre quelque service à la belle industrie dont il s'agit.

La chaux provenant de la cuisson de la pierre à chaux, éteinte par l'eau à la manière ordinaire, mêlée au suif dans la proportion de 10 à 12 pour 100, en détermine entre 210 et 225 degrés la saponification complète.

La glycérine reste intimement mêlée avec le savon calcaire. Celui-ci est blanc, amorphe, demi-transparent, presque incolore; il cède à l'eau de la glycérine. Les acides chlorhydrique et sulfurique faibles en séparent des acides gras qui représentent encore 96 pour 100 du poids du suif soumis à l'expérience.

En opérant sur 1 kilogramme de suif et 120 grammes de chaux monohydratée en poudre fine, et en maintenant le mélange vers 215 et 220 degrés, la saponification est terminée en moins d'une heure; elle n'exige que quelques minutes si on porte rapidement la température à 250 degrés.

Lorsqu'on force un peu la proportion de chaux éteinte et qu'on l'élève à 150 grammes par kilogramme de suif, la saponification s'effectue avec beaucoup plus de facilité encore. Ce dernier savon est plus dur, plus blanc, plus facile à pulvériser que celui fait avec moins de chaux. Les acides en séparent des acides gras d'une grande blancheur et d'une grande pureté.

Exécutée à la manière ordinaire, c'est-à-dire avec un lait de chaux à la température de l'ébullition du mélange, la saponification d'une pareille quantité de suif n'exige pas moins de vingt à trente heures. Il y a plus : pour l'effectuer d'une manière complète dans cette dernière condition, il serait nécessaire d'employer une plus forte proportion de chaux.

Dans les usines, la saponification par le lait de chaux dure ordinairement une journée entière.

La saponification si facile, si prompte, si complète du suif par la chaux éteinte ne peut manquer d'exciter l'attention des fabricants de bougies. Dans tous les cas, elle pourra être utilisée dans l'enseignement.

Dans un précédent travail, j'ai fait voir que la saponification des huiles dans une dissolution alcoolique de potasse ou de soude, s'effectuait en peu d'instants. Aujourd'hui on pourra supprimer l'intervention de l'alcool et saponifier en quelques minutes le suif ou une huile par la chaux monohydratée, et rendre témoins les auditeurs d'un cours d'une saponification entière, car le professeur pourra leur montrer non-seulement les acides gras, mais encore la glycérine provenant de cette opération.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur le dosage du Chlore par la méthode des volumes; par M. Mohr (1).

Lorsqu'on dose le chlore de l'acide chlorhydrique ou d'un chlorure soluble par des solutions titrées de nitrate d'argent, il est difficile d'atteindre exactement la limite où tout le chlore se trouve précipité. Généralement on met un excès de nitrate d'argent. Pour éviter cette cause d'erreur, M. Levol a conseillé d'ajouter à la solution chlorurée une certaine quantité de phosphate de soude. Dans ce cas, le chorure se précipite d'abord, et dès que la précipitation est complète, le nitrate d'argent qu'on ajoute en léger excès, précipite le phosphate. Le phosphate d'argent jaune qui se forme ainsi en petite quantité indique le terme de l'opération, qui est marqué par un changement de couleur du précipité.

Le phosphate d'argent ne possédant pas une couleur très-intense, il est nécessaire d'en précipiter une quantité sensible, pour que le changement de teinte apparaisse avec certitude. De là une cause d'erreur que M. Mohr parvient à éviter en substituant au phosphate de soude l'arséniate de soude, et surtout le chromate de potasse. Que l'on précipite une solution étendue de sel marin additionnée d'un peu de chromate de potasse, par une solution titrée et étendue de nitrate d'argent (liqueur décime), on est averti de la fin de l'opération par la coloration rouge du chromate

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XCVII (nouvelle série, tome XXI), page 335, mars 1856.

d'argent, qu'une seule goutte de liqueur décime, ajoutée en excès, fait apparaître immédiatement. Il faut éviter d'opérer sur des liqueurs acides; car le chromate d'argent ne se formerait pas dans ces circonstances, et de plus le chromate acide de potasse possède lui-même une teinte rouge.

Ce procédé est applicable au dosage du chlore dans l'urine, dans l'eau de fontaine, dans les eaux minérales, dans le nitre, dans la potasse et la soude du commerce, et dans le chlorate de potasse.

Pour doser le chlore dans les chlorures de barium, de calcium, de mercure, etc., il suffit de les décomposer par le carbonate de soude, et de précipiter le chlore à l'aide d'une liqueur titrée d'argent, après avoir ajouté quelques gouttes de chromate de potasse. Un léger excès de carbonate de soude est sans inconvénient dans cette opération.

Sur la constitution de l'Acide citrique; par M. L. Pebal (1).

SECOND MÉMOIRE.

Ether citrique. — Cet éther a été préparé à l'aide du procédé de M. Démondésir, en saturant par l'acide chlorhydrique une solution alcoolique d'acide citrique, et en agitant avec de l'éther la liqueur, préalablement neutralisée par le carbonate de soude. Evaporée au bain-marie, la solution éthérée a laissé l'éther citrique sous la forme d'un liquide incolore et oléagineux. On l'a purifié par une nouvelle dissolution dans l'éther. L'éther ayant été évaporé, on a laissé séjourner le résidu dans le vide au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique. Sa composition est exprimée par la formule

$$3\,EO,\ C^{12}H^{5}O^{11}.$$

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XCVIII (nouvelle série, tome XXII), page 67; voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXV, page 469.

M. Gerhardt exprime la constitution de l'acide citrique par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^{12} H^{5} O^{4} \\ H^{3} \end{matrix}\right\} O^{6}.$$

J'ai pensé que l'action du perchlorure de phosphore pouvait servir à contrôler cette formule en y démontrant l'existence du groupe $C^{12} H^{5} O^{8}$.

Lorsque l'on mélange dans un ballon de l'acide citrique complétement privé d'eau de cristallisation avec 3 équivalents de perchlorure de phosphore, il se dégage bientôt de l'acide chlorhydrique, le mélange s'échauffe, et l'on obtient au bout de quelque temps une liqueur faiblement colorée en rose qui finit par se prendre en une masse molle remplie de cristaux. Si l'on chauffe au bain-marie, l'action continue, les cristaux se redissolvent, il se dégage de l'acide chlorhydrique, et la liqueur se colore en rouge-cerise. Après le refroidissement, il se forme de nouveau des aiguilles blanches et soyeuses. Pour les séparer, on traite la masse entière par deux à trois fois son volume de sulfure de carbone, on filtre et on lave avec du sulfure de carbone. Les cristaux lavés sont exposés dans un courant d'air sec. A l'air humide ils tombent en déliquescence, et la liqueur fournit par l'évaporation de l'acide citrique. Humectés avec de l'eau, ils dégagent au bout de peu de temps de l'acide chlorhydrique et il se forme de l'acide citrique. Chauffés à 100 degrés, ils se transforment en acide aconitique, en dégageant de l'acide chlorhydrique. Ils renferment toujours une trace d'oxychlorure de phosphore dont il est nécessaire de tenir compte dans l'analyse élémentaire. Ils contiennent un acide qu'on peut appeler *oxychlorocitrique*. La formule

$$C^{12} H^{6} O^{12} Cl^{2}$$

exprime la composition centésimale de cet acide; mais elle ne rend compte ni de son mode de formation, ni de ses réactions. On est donc conduit à adopter pour cet acide la

formule

$$C^{12} H^{5} O^{12} Cl^{2},$$

d'après laquelle il se formerait de la manière suivante :

$$C^{12} H^{8} O^{14} + P Cl^{5} = C^{12} H^{5} O^{12} Cl^{2} + Ph O^{2} Cl^{3}.$$

Lorsque l'on met en contact de petites portions d'acide oxychlorocitrique avec de l'aniline, il se manifeste une vive réaction. L'acide chlorhydrique faible et l'eau bouillante extraient du produit de l'aniline et du chlorhydrate d'aniline, et il reste un résidu qui forme par le refroidissement une masse brune amorphe et friable. Traitée par l'alcool, cette matière se dissout partiellement, et laisse une poudre cristalline jaune. Purifiée par cristallisation dans une grande quantité d'alcool bouillant, cette dernière substance se présente sous la forme d'aiguilles fines, jaunâtres, dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{36} H^{14} Az^{2} O^{6}.$$

Son mode de formation est exprimé par l'équation suivante :

$$C^{12} H^{8} O^{12} Cl^{2} + 2\,C^{12} H^{7} Az = C^{36} H^{14} Az^{2} O^{6} + 2\,H Cl + 6\,HO.$$

Elle est identique par sa composition et par ses propriétés avec l'aconitobianile qu'on peut préparer directement en chauffant au bain d'huile à 140 degrés l'acide aconitique avec 3 équivalents d'aniline.

Action du perchlorure de phosphore sur l'acide citromonanilique. — Lorsqu'on fait réagir le perchlorure de phosphore sur l'acide citromonanilique $C^{24} H^{11} Az O^{10}$, on obtient, en exposant le tout à une douce chaleur, un liquide jaune que l'eau décompose en formant de l'acide phosphorique, de l'acide chlorhydrique et un corps mou, peu soluble dans l'eau et soluble dans l'alcool. La solution aqueuse chaude laisse déposer de petites aiguilles jaunes. Ce corps est l'acide *aconitomonanilique*, $C^{24} H^{9} Az O^{8}$;

son sel d'argent renferme $C^{24}H^{8}AgAzO^{8}$. Il résulte sans doute de l'action de l'eau sur un chlorure analogue au chlorure d'acétyle et qui se forme en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{C^{21}H^{11}AzO^{10}}_{\text{Acide citromonanilique.}} + 2\,PhCl^{5} = \underbrace{C^{24}H^{8}AzO^{6}Cl}_{\text{Chlorure d'anilaconityle.}} + 2\,PhO^{2}Cl^{3} + 3\,HCl.$$

En présence de l'eau, ce chlorure se décompose de la manière suivante :

$$\underbrace{C^{24}H^{8}AzO^{6}Cl}_{\text{Chlorure d'anilaconityle.}} + 2\,HO = \underbrace{C^{24}H^{9}AzO^{8}}_{\text{Ac. aconitomonanilique.}} + HCl.$$

La formation et la constitution de tous ces corps sont faciles à interpréter à l'aide des considérations suivantes : Si l'on admet avec M. Gerhardt que l'acide citrique $\left.\begin{matrix}C^{12}H^{5}O^{8}\\H^{3}\end{matrix}\right\}O^{6}$ dérive du type $\left.\begin{matrix}H^{3}\\H^{3}\end{matrix}\right\}O^{6}$, il est facile de voir que le groupe $C^{12}H^{5}O^{8} = Ci'''$ remplace 3 équivalents d'hydrogène.

La formation de l'acide citromonanilique peut donc être représentée à l'aide de l'équation suivante :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}Ci'''\\H^{3}\end{matrix}\right\}O^{6}}_{\text{Ac. citrique.}} + \underbrace{\left\{\begin{matrix}C^{12}H^{5}\\H\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{Aniline.}}Az = 2\,H^{2}O^{2} + \underbrace{\left\{\begin{matrix}C^{12}H^{5}, Ci''', Az\\H\end{matrix}\right\}O^{2}}_{\text{Acide citromonanilique.}}.$$

L'acide citromonanilique a une constitution analogue à celle de l'hydrate d'oxyde d'ammonium $\left.\begin{matrix}H^{4}Az\\H\end{matrix}\right\}O^{2}$. On voit, en effet, que les 4 équivalents d'hydrogène de l'ammonium y sont remplacés, l'un par du phényle et les trois autres par le radical tribasique $Ci = C^{12}H^{5}O^{8}$. L'acide aconitomonanilique a évidemment une constitution analogue qui est représentée par la formule

$$\left.\begin{matrix}C^{12}H^{5}, C^{12}H^{3}O^{6}, Az\\H\end{matrix}\right\}O^{2}.$$

Le chlorure d'anilaconityle qui donne naissance à cet acide peut être comparé au chlorure d'ammonium, $H^4\,Az\,Cl$, ou au chlorure de tetréthylammonium $(C^4H^5)^4\,Az\,Cl$, et on pourrait l'appeler chlorure de phénylaconitylammonium. En présence de l'eau il se dédouble de la manière suivante :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^{12}H^5,\ Ac'''\,Az \\ Cl \end{matrix}\right\}}_{\text{Chlorure de phénylaconitylammonium.}} + \left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = \left\{\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} + \underbrace{\left\{\begin{matrix} C^{12}H^5,\ Ac''',\ Az \\ H \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Hydrate d'oxyde de phénylaconitylammonium ou acide aconitomonanilique.}}.$$

Dans ces formules le symbole Ac''' exprime le radical triatomique aconityle $C^{12}H^3O^6$, capable de se substituer à 3 équivalents d'hydrogène.

Lorsqu'on le traite par l'aniline, le chlorure d'anilaconityle donne du chlorhydrate d'aniline et de l'aconitodianile

$$\left.\begin{matrix} C^{12}H^5,\ Ac''',\ Az \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az = H\,Cl + \underbrace{\left\{\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^{12}H^5,\ Ac''',\ Az \\ H \end{matrix}\right\} Az}_{\text{Aconitodianile.}}.$$

L'aconitodianile peut être envisagée comme de l'aniline dans laquelle un équivalent d'hydrogène a été remplacé par l'ammonium $C^{12}H^5,\ Ac'''\,Az$.

Lorsqu'on chauffe l'acide citromonanilique avec de l'aniline à 150 degrés, il se dégage de l'eau, et il se forme une aniline analogue à l'aconitodianile, qu'on peut appeler *citrodianile*. La constitution de cette anilide de l'acide citromonanilique est représentée par la formule suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^{12}H^5,\ Ci''',\ Az \\ H \end{matrix}\right\} Az.$$

Sous l'influence de l'ammoniaque aqueuse la citrodianile fixe 2 équivalents d'eau et se transforme en acide citrodianilique. Chauffé en vase ouvert, l'acide citrodianilique

perd de nouveau les 2 équivalents d'eau qu'il absorbe au moment de sa formation et se transforme en citrodianile. Lorsqu'on le chauffe avec un excès d'aniline, il se dégage de l'eau, on obtient un corps identique, par ses propriétés et par sa composition, à la citranilide. Ce dernier composé est, comme on sait, du citrate d'aniline tribasique moins 6 équivalents d'eau.

D'après ce mode de formation, on peut envisager la citranilide comme l'anilide de l'acide citrodianilique. Chauffée avec de l'ammoniaque dans un tube fermé, elle se dédouble en effet, non pas en acide citrique et en aniline, mais en acide citrodianilique et en aniline.

Sur les combinaisons de l'Acide arachique ; par MM. Scheven et Gössmann (1).

Ce travail est le complément de celui dont nous avons donné un extrait dans le cahier de février 1856 de ces *Annales*. Il renferme la description des sels que forme l'acide arachique $C^{40}H^{40}O^4$ contenu dans l'huile d'arachide, et quelques données sur l'arachamide et l'arachine.

Arachate de potasse, KO, $C^{40}H^{39}O^3$. — Pour préparer ce sel, on fait bouillir pendant longtemps l'acide arachique avec une solution concentrée de potasse, on évapore à siccité, et on expose la masse alcaline pendant quelque temps à l'action de l'acide carbonique, jusqu'à ce que la potasse en excès soit transformée en carbonate. On l'épuise ensuite par de l'alcool à 95 degrés centigrades, et on le purifie par plusieurs cristallisations. Ce sel est cristallin, soluble dans l'alcool et dans quinze fois son poids d'eau bouillante. Lorsqu'on ajoute à la solution aqueuse trente à quarante fois son volume d'eau, il se sépare des paillettes brillantes d'arachate acide de potasse. L'*arachate de soude,* préparé

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* tome XCVII, page 257 (nouvelle série, tome XXI), mars 1856.

comme le sel de potasse, possède des propriétés analogues.

Arachate d'ammoniaque, $AzH^4O, C^{40}H^{39}O^3$. — Lorsqu'on sursature avec de l'ammoniaque une solution alcoolique chaude d'acide arachique et qu'on la laisse refroidir lentement, l'arachate d'ammoniaque se dépose abondamment, sous forme d'aiguilles. Après la dessiccation, ce sel constitue une poudre cristalline légère. Exposé à l'air, il perd de l'ammoniaque.

L'*arachate de magnésie*, $MgO, C^{40}H^{39}O^3$, a été préparé en mélangeant une solution alcoolique d'arachate d'ammoniaque avec une solution alcoolique et saturée à froid d'acétate de magnésie, et en portant à l'ébullition pour redissoudre le précipité d'abord formé. Par le refroidissement, ce sel se dépose en petits prismes groupés en étoiles. Purifié par une nouvelle cristallisation, il se présente sous la forme d'une poudre cristalline légère, difficilement soluble dans l'alcool, et insoluble dans l'eau.

Les sels de chaux, de baryte et de strontiane peuvent être préparés comme le sel magnésien. Ils forment des poudres cristallines, moins solubles que ce dernier sel.

L'*arachate de cuivre*, $CuO, C^{40}H^{39}O^3$, préparé par double décomposition, avec des solutions alcooliques d'acétate de cuivre et d'arachate d'ammoniaque, est un précipité bleu-verdâtre, qui devient peu à peu cristallin.

L'*arachate d'argent*, $AgO, C^{40}H^{39}O^3$, préparé comme le sel précédent, se dissout complétement dans l'alcool bouillant, et se dépose, par le refroidissement, en prismes brillants et inaltérables à la lumière.

On prépare l'*éther arachique*, $C^4H^5O, C^{40}H^{39}O^3$, en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution d'acide arachique dans l'alcool absolu. Il se sépare à la fin de l'opération sous forme de gouttelettes oléagineuses.

L'*arachamide*, $C^{40}H^{41}AzO^2$, a été préparée par l'action directe de l'ammoniaque sur l'huile d'arachide. Cette

huile a été mêlée avec de l'alcool saturé d'ammoniaque, et ce mélange a été abandonné à lui-même pendant quelques semaines et souvent agité. Au bout de ce temps, on l'a de nouveau saturé d'ammoniaque, et lorsque la réaction a paru être terminée, on a chassé l'ammoniaque et l'alcool à une douce chaleur, on a exprimé le résidu refroidi et solidifié, et on l'a fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool.

Cette amide se dissout assez facilement dans l'alcool à 95 degrés centigrades, et se dépose, par le refroidissement, en prismes groupés en étoiles, fusibles à 98 ou 99 degrés.

Arachine. — En chauffant dans un tube fermé, à 210 degrés, parties égales de glycérine sirupeuse et d'acide arachique, on a obtenu un composé neutre, l'arachine artificielle. A l'état de pureté, cette matière forme une masse incolore, brillante, qui se dissout difficilement dans l'alcool à 90 degrés, plus facilement dans l'alcool absolu, et surtout dans l'éther. Lorsqu'elle s'est séparée lentement de sa solution alcoolique ou éthérée, elle est cristalline. Elle fond à 70 degrés. Par un refroidissement brusque, elle se prend en une masse amorphe; refroidie lentement, elle prend une texture cristalline. Sa composition s'exprime par la formule

$$C^{126} H^{124} O^{14}.$$

Elle se forme en vertu de la réaction suivante :

$$3\,(C^{40} H^{40} O^{4}) + C^{6} H^{8} O^{6} - 4\,HO = C^{126} H^{124} O^{14}\ (1).$$

---

(1) Il est plus probable que le produit obtenu par MM. Scheven et Gössmann était la diarachine. Voir, à cet égard, la Note de M. Berthelot, insérée dans le présent cahier des *Annales*. (A. W.)

Recherches sur les Baumes; par M. Scharling (1).

Baume de Tolu. — En distillant le baume de Tolu avec de l'eau, on a obtenu du tolène brut qui a été soumis à la distillation fractionnée. Le liquide qui a passé entre 162 et 175 degrés a été agité avec de la potasse, déshydraté sur le chlorure de calcium, et rectifié de nouveau. On a recueilli ce qui a passé à 175 degrés centigrades, et, après une nouvelle rectification sur le potassium, on a obtenu un produit bouillant à 170 degrés et renfermant

$$C^{12} H^{9},$$

formule que M. Deville a donnée pour le tolène pur. Exposé à l'air, le tolène s'épaissit peu à peu, en se transformant en une matière résineuse oxygénée, soluble dans la potasse, et dont la composition est représentée par la formule

$$C^{12} H^{9} O^{2}.$$

Le baume de Tolu renferme de l'acide benzoïque, ainsi que M. Deville l'a déjà indiqué; mais on n'a pu y découvrir ni de la cinnaméine ni de l'éther benzoïque. Cependant, lorsque l'on soumet ce baume à l'action de la vapeur d'eau chauffée à 260 degrés, il passe à la distillation une huile brune qui, traitée par le sulfure de carbone et la potasse, donne du xanthate de potasse; elle renferme, par conséquent, une combinaison de l'alcool ou de l'esprit-de-bois; mais c'est plutôt un produit de décomposition qu'un principe naturellement contenu dans le baume. En effet, lorsqu'on soumet celui-ci à la distillation, après l'avoir mélangé avec de la pierre ponce, on obtient une huile dont on peut séparer, par la distillation fractionnée, un produit

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XCVIII, pages 68 et 168 (nouvelle série, tome XXI).

éthéré bouillant de 198 à 205 degrés. En le décomposant par la potasse, on a pu en extraire de l'esprit-de-bois, qui a donné, avec l'acide sulfurique et l'acide oxalique, les cristaux connus de l'oxalate de méthyle. Il est donc probable que les produits de la distillation du baume de Tolu renferment du benzoate de méthyle. On y a rencontré, en outre, du benzoène et de l'hydrate de phényle.

Lorsque le baume de Tolu, après avoir été soumis à l'action de la vapeur d'eau, est épuisé par l'alcool concentré, il reste une matière résineuse, insoluble dans l'alcool, dans l'éther, dans le sulfure de carbone et dans l'essence de térébenthine, mais qui se dissout partiellement dans la potasse caustique : l'acide chlorhydrique précipite de cette solution un corps gélatineux qui, après le lavage et la dessiccation, présente les propriétés et la composition de la résine β, $C^{36} H^{30} O^{10}$, de M. E. Kopp. La résine α dont ce chimiste admet l'existence dans le baume de Tolu, ne paraît pas être une combinaison définie.

Styrax liquide. — Pour préparer la styracine, on distille le styrax liquide avec de l'eau : il passe du styrol à la distillation; le résidu est épuisé à plusieurs reprises par une solution bouillante de carbonate de soude, qui enlève l'acide cinnamique; ce qui reste se sépare en deux parties : une résine dense et foncée, et un liquide plus léger, d'un brun clair, qui constitue la styracine. On la purifie en la chauffant au bain d'huile, à 180 degrés, et en y faisant passer un courant de vapeur d'eau. La styracine passe avec l'eau. Déshydratée, elle est un peu colorée en jaune, transparente, d'une densité de 1,085, et cristallise en vase ouvert; les cristaux, légèrement colorés, deviennent incolores lorsqu'on les fait cristalliser dans l'alcool.

Par l'action d'une solution concentrée de potasse caustique, la styracine se transforme en acide cinnamique et en styrone $C^{18} H^{10} O^2$. Exposée à l'air pendant 352 jours, la

styrone a augmenté en poids de 8 pour 100. Sous l'influence du noir de platine, elle s'est transformée en hydrure de cinnamyle, comme M. Strecker l'a observé (1).

Baume du Pérou noir. — Pour préparer la cinnaméine, on fait bouillir le baume du Pérou à plusieurs reprises avec du carbonate de soude pour en extraire l'acide cinnamique. Le baume se sépare dans cette opération en une partie solide résineuse, et en un liquide jaune-brunâtre. Ce dernier a été chauffé dans un bain d'huile à 170 degrés, et soumis à l'action de la vapeur d'eau portée à la même température. La cinnaméine a passé à la distillation sous la forme d'un liquide laiteux. Pour l'avoir incolore, il faut éviter de porter la température à 200 degrés. Déshydratée par du chlorure de calcium, elle constitue un liquide oléagineux, fortement réfringent, d'une odeur agréable et d'une densité de 1,098 à 14 degrés. Conservée sous l'eau, la cinnaméine cristallise en partie ; mais les cristaux fondent bientôt à 12 ou 14 degrés, et lorsqu'on les dissout dans l'alcool, ils ne déposent plus de cette solution. A l'air, la cinnaméine se conserve pendant des années à l'état liquide. Elle renferme, en moyenne :

Carbone....	79,5
Hydrogène...	6,8

et sa composition est exprimée par la formule

$$C^{30}H^{15}O^{4}.$$

Lorsqu'on la fait bouillir avec de la potasse caustique, elle se dédouble en acide cinnamique et en péruvine. On peut donc l'envisager comme un éther composé, dont la péruvine serait l'alcool ; et son dédoublement par la potasse peut être interprété de la manière suivante :

$$\underbrace{C^{12}H^{8}O, C^{18}H^{7}O^{3}}_{\text{Cinnaméine.}} + KHO^{2} = \underbrace{KO, C^{18}H^{7}O^{3}}_{\text{Cinnamate de potasse.}}.$$

La péruvine obtenue par le dédoublement de la cinna-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLIV, page 354.

méine est un liquide bouillant à 180 degrés, et cristallisant en partie à — 15. Elle renferme :

Carbone.....	74,30
Hydrogène....	9,27

Ces nombres s'accordent avec la formule

$$C^{12}H^{9}O^{2}.$$

En la mélangeant avec de l'acide cinnamique, et en soumettant ce mélange à l'action du gaz chlorhydrique, on peut reconstituer la cinnaméine.

Évaporée à l'air, la péruvine s'altère, et, au bout de quelque temps, il se sépare un corps cristallin qui paraît être de l'acide benzoïque (1).

L'examen d'un autre baume du Pérou, plus liquide, a fourni des résultats un peu différents. La cinnaméine qu'on en a retirée cristallisait plus facilement et paraissait mélangée avec de la styracine. Cette cinnaméine renfermait, en moyenne :

Carbone.....	80,23
Hydrogène.. .	6,03

La formule

$$C^{34}H^{14}O^{4}$$

s'accorde avec ces nombres. En la faisant bouillir avec de la potasse, on a obtenu un produit différent de la péruvine qui vient d'être décrite. Cependant on a pu séparer de ce produit, par la distillation fractionnée, un liquide bouillant à 179 degrés, qui, mélangé avec du noir de platine, s'est transformé en partie en essence d'amandes amères. Cette propriété et son point d'ébullition rapprochent cette substance de la péruvine, mais sa composition l'en éloigne. Elle a donné à l'analyse les nombres suivants, qui conduisent à la formule $C^{14}H^{8}O^{2}$:

Carbone.....	77,7
Hydrogène....	7,6

(1) Ce fait ne s'accorde nullement avec les formules données par M. Scharling. (A. W.)

Sa composition et la propriété qu'elle possède de se transformer en hydrure de benzoïle, rapprochent singulièrement cette substance de l'alcool benzoïque $C^{14} H^8 O^2$, découvert par M. Cannizzaro. S'il en est ainsi, la cinnaméine qu'on peut retirer de certaines variétés de baumes serait une combinaison d'acide cinnamique avec l'éther de l'alcool benzoïque, un éther composé dont la constitution serait exprimée par la formule

$$C^{14} H^7 O, C^{18} H^7 O^3.$$

Lorsqu'on soumet le baume du Pérou à la distillation, après l'avoir mélangé avec de la pierre ponce grossièrement pulvérisée, il passe dans le récipient un produit aqueux, un produit huileux et de l'acide benzoïque. Le produit oléagineux a été rectifié, et a donné d'abord une huile légère, bouillant à 175 degrés, et ensuite une matière plus dense, bouillant à 250 degrés, et qui paraît être un mélange de benzoate de méthyle et d'hydrate de phényle.

L'huile légère a été distillée à plusieurs reprises avec de la potasse caustique et digérée ensuite avec des fragments de potasse. Par une nouvelle rectification, elle a donné, à 150 degrés, un produit qui, au contact du potassium, a dégagé un peu d'hydrogène et a laissé un résidu gélatineux. Décanté et chauffé, ce produit commence à bouillir à 100 degrés, ne laisse plus rien dégager à 140 degrés, et reste, après le refroidissement dans la cornue, sous la forme d'une masse vitreuse qui possède toutes les propriétés du métastyrol (métacinnamène). Lorsqu'on le chauffe fortement, ce produit se transforme en styrol (cinnamène).

Le point d'ébullition du styrol liquide est situé à $145^{\circ}\frac{3}{4}$; sa densité est de 0,876 à + 16 degrés.

Le métacinnamène solide a une densité de 1,054 à 13 degrés.

Le cinnamène et le métacinnamène ont la même composition et paraissent être identiques avec le styrol et le mé-

tastyrol; cependant le cinnamène et le styrol se comportent d'une manière différente lorsqu'on les expose au contact de l'air. Au bout de quatre mois, le cinnamène s'était transformé en un acide cristallisé en aiguilles longues et déliées et solubles dans l'ammoniaque. Le sel d'argent de cet acide renferme 51,8 pour 100 d'argent. Il s'était formé, en outre, par l'action de l'air sur le cinnamène, une matière jaune résineuse.

Le styrol se transforme, au contact de l'air, en une masse molle, renfermant du métastyrol, une résine jaune soluble dans l'alcool et dans l'éther, et un acide particulier dont le sel d'argent a pour composition $AgO, C^{18}H^{5}O^{3}$.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Recherches hydrauliques; par M. Magnus (1).

Parmi les nombreuses recherches qui ont été exécutées à diverses époques sur les veines liquides, les unes, comme celles de Bidone ou de MM. Poncelet et Lesbros, n'offrent qu'un intérêt pratique; les autres, comme celles de Savart, bien qu'entreprises dans des vues purement scientifiques, n'ont conduit qu'à l'observation de phénomènes curieux et variés, sans même en faire entrevoir l'explication. C'est cette explication que M. Magnus s'est proposé de donner; son travail peut être considéré comme un essai de ramener les phénomènes à dépendre des propriétés connues des liquides, la cohésion et l'inertie.

Comme on peut regarder toute veine liquide de dimen-

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome XCV, page 1, mai 1855.

sions sensibles comme un assemblage de veines plus petites qui réagissent les unes sur les autres, M. Magnus a pensé qu'il devait commencer son travail par l'étude de l'influence qu'exercent l'une sur l'autre deux veines liquides qui se rencontrent. Cette influence avait déjà été examinée par Savart, mais seulement dans le cas du choc de deux veines dont les axes sont directement opposés l'un à l'autre. M. Magnus s'est, au contraire, spécialement occupé des veines qui se rencontrent sous un angle plus ou moins grand. Ses expériences sur ce sujet peuvent se diviser en trois séries : 1° expériences sur les veines de diamètres égaux; 2° expériences sur les veines de diamètres inégaux; 3° expériences sur les veines qui s'écoulent sous l'influence de pressions inégales (dans les deux premières séries la pression à l'orifice des deux veines était la même).

Expériences sur les veines de diamètres égaux.

Afin d'être soumises exactement à la même pression, les deux veines liquides sortaient d'un même vase de zinc contenant environ 35 litres d'eau. Au fond de ce vase était adapté un tube de verre vertical de $1^{m},30$ de longueur sur 15 millimètres de diamètre intérieur, terminé inférieurement par un tube de laiton bifurqué et à robinet. Les deux branches du tube de laiton communiquaient avec deux longs tuyaux de caoutchouc vulcanisé, ayant eux-mêmes 15 millimètres de diamètre intérieur, qui se terminaient par des viroles de laiton de 25 centimètres de longueur, dont les bases minces étaient percées chacune d'un orifice circulaire. D'autres viroles plus larges et sans ouverture pouvaient, en s'appliquant sur les précédentes, fermer exactement les orifices. Enfin les viroles terminales des tubes de caoutchouc étaient fixées sur deux supports mobiles autour d'axes horizontaux et verticaux qui permettaient de diriger les deux veines l'une sur l'autre sous tel

angle que l'on voulait, et de placer leurs axes dans le même plan ou dans des plans différents.

Si à l'aide de l'appareil précédent on produit deux veines liquides, de telle façon que leurs axes soient dans un même plan et se rencontrent tous les deux à la même distance des orifices, le système des deux veines se transforme en une nappe plane et allongée dans le sens du mouvement des veines, dont le plan partage en deux également l'angle des deux axes. Si les deux axes font entre eux un angle droit ou obtus, on obtient le phénomène représenté *fig.* 1, *Pl. II;* la nappe plane se répand dans toutes les directions autour du point de rencontre (1). Si les deux axes viennent à former un angle aigu, la portion *bq* de la nappe qui se trouve dans l'angle des deux axes va en diminuant, et disparaît tout à fait lorsque l'angle est égal à 60 degrés ou plus petit.

Si les axes des deux veines ne sont pas contenus dans un même plan, le phénomène est plus compliqué. Si la distance des deux axes est assez grande pour que les veines se rencontrent seulement par leurs bords et si leur angle ne dépasse pas 60 à 70 degrés, chacune des deux veines continue sa route, mais en changeant de direction, de façon que les deux axes se rapprochent du parallélisme, *fig.* 2. Une nappe d'eau se forme entre les deux veines.

Si sans faire varier l'angle des axes on en diminue la distance, on obtient le phénomène représenté *fig.* 3. Les deux veines passent l'une sur l'autre en *d,* et l'intervalle *bd* est occupé par une sorte de membrane liquide. Si l'angle des axes se réduit à 30 degrés, les deux veines passent deux fois ou même trois fois l'une au-dessus de l'autre, de façon qu'elles offrent l'apparence de deux hélices réunies par une membrane liquide, *fig.* 4. Pour bien observer ce phéno-

(1) Dans cette figure, comme dans toutes celles du Mémoire, A est la projection du phénomène sur un plan parallèle aux axes des veines et B la projection sur un plan perpendiculaire.

mène, il convient que la vitesse d'écoulement ne soit pas trop grande.

Si l'on diminue encore la distance des axes, on voit les nappes liquides *bcdc'*, *defe'*, qui d'abord étaient sensiblement parallèles au plan des axes, s'écarter plus ou moins de ce parallélisme; enfin, lorsque les axes des veines sont dans un même plan et ne font entre eux qu'un angle de 30 à 40 degrés, la première nappe est perpendiculaire au plan des axes, la seconde parallèle, la troisième perpendiculaire, et ainsi de suite, comme on le voit représenté *fig.* 5.

M. Magnus explique comme il suit ces phénomènes :

« Si deux corps solides égaux et non élastiques, animés de vitesses égales et opposées, viennent à se rencontrer, ils passent immédiatement au repos, et il en est de même si deux séries de corps égaux se rencontrent dans les mêmes conditions. Il en est autrement dans le cas de masses liquides. Si deux veines liquides exactement identiques, que l'on peut considérer comme deux suites de masses liquides consécutives, se meuvent en sens opposé, de façon que leurs axes coïncident, les premières masses liquides qui se rencontrent sont pressées par celles qui les suivent, et il résulte de là un mouvement latéral de l'eau, qui se fait dans tous les sens avec une égale vitesse. Par suite de la cohésion, l'eau forme une nappe continue, qui devient de plus en plus mince à mesure qu'elle s'éloigne du centre et finit par se résoudre en gouttelettes ; ces gouttelettes elles-mêmes s'échappent suivant la direction des rayons de la nappe.

» Aussi longtemps que la nappe liquide est continue, ses diverses parties sont soumises à l'action de deux forces. L'une est la pression exercée par les parties liquides qui se meuvent suivant les rayons de la nappe sur les parties qui les précèdent, l'autre est la cohésion qui agit entre les parties contiguës. Par suite de la cohésion, la vitesse du liquide dans le sens des rayons de la nappe diminue, car une partie de la force qui agit dans ce sens est employée à dilater la nappe liquide.

Par conséquent, si l'on interrompt la continuité de la nappe, par exemple en plaçant un corps solide à peu de distance du centre, les parties du liquide qui touchent ce corps solide ne sont sollicitées que d'un côté par la cohésion. Il suit de là que les deux bords de la nappe divisée s'écartent l'un de l'autre de plus en plus et sont animés d'une vitesse plus grande que le reste de la nappe.

» Si les axes des deux veines liquides forment un angle, il est clair qu'il doit se former une nappe qui partage en deux également l'angle des veines. Il n'est pas moins clair que cette nappe ne doit pas s'étendre également dans toutes les directions. En effet, si l'eau ne se répandait pas en forme de nappe, elle ne ferait que continuer son mouvement, suivant la bissectrice de l'angle des deux veines. Si en même temps chaque molécule d'eau tend à s'éloigner en rayonnant du point où les veines se rencontrent, les diverses molécules doivent se mouvoir suivant des lignes courbes qui tendent à se rapprocher de plus en plus de la bissectrice de l'angle des axes. Aussi la nappe présente-t-elle sa plus grande extension suivant la direction de cette bissectrice. Plus petit est l'angle aba', *fig.* 1, plus est grande la vitesse de l'eau dans le sens de la bissectrice, et plus petite aussi est la pression qui détermine la formation de la nappe. C'est pourquoi la largeur cd de cette nappe cdf et la longueur de la partie bq diminuent lorsque l'angle aba'_1 devient plus petit.

» L'épaisseur de la nappe n'est pas non plus la même en tous ses points. Au voisinage du point de rencontre des deux veines, leur pression réciproque donne à l'eau sa plus grande vitesse dans le sens latéral, et par suite la nappe offre en ces points son minimum d'épaisseur. A mesure qu'on s'éloigne de ce point de rencontre, la vitesse de l'eau dans le sens cd diminue, et l'eau se contracte par suite de la cohésion. Cette contraction a lieu principalement sur les bords.

» Il est facile de comprendre pourquoi la nappe se contracte principalement vers ses bords. Admettons que toutes les molécules d'eau se meuvent parallèlement les unes à côté des autres, et considérons l'influence de l'attraction mutuelle des molécules qui sont situées sur une même droite perpendiculaire à la direction du mouvement. Admettons de plus que ces molécules soient séparées et équidistantes; représentons par $abcd, \ldots, d_1 c_1 b_1 a_1$, ces diverses molécules, a et a_1 étant les molécules extrêmes. Par suite de l'attraction qui s'exerce entre a et b, la molécule a doit s'approcher de la molécule b; de la même façon, b doit s'approcher de c, mais cela ne peut avoir lieu que si a s'approche aussi de c. L'attraction de c par b doit donc déterminer à la fois le mouvement de b et de a, et par suite c et b ne peuvent pas autant se rapprocher l'une de l'autre que b et a. Par la même raison, d et e doivent se rapprocher encore moins que c et b. On peut appliquer ces considérations à toutes les molécules d'une section de la nappe perpendiculaire à la direction du mouvement, et sans qu'il soit nécessaire de supposer que les molécules soient séparées les unes des autres par des intervalles de grandeur finie : les molécules étant les unes avec les autres en contact immédiat, au lieu de se rapprocher, elles glissent les unes sur les autres de manière que l'épaisseur de la nappe soit plus forte vers les bords que vers le milieu.

» Ce ne sont pas les bords seulement dont l'épaisseur augmente, la nappe tout entière éprouve un changement analogue et de là résulte un rétrécissement qui produit les apparences représentées sur les figures.

» Les deux bords de la nappe deviennent en quelque sorte deux veines qui passent l'une à côté de l'autre et continuent chacune leur chemin si un obstacle les empêche de se rencontrer. Si elles se rencontrent, il doit évidemment se produire une nouvelle nappe perpendiculaire à la pré-

cédente, et le même phénomène peut se répéter plusieurs fois.

» Si les axes des deux veines ne se trouvent pas dans le même plan, la nappe qui se forme empêche, en vertu de sa cohésion, que les deux veines ne poursuivent leur route primitive. En se contractant la nappe rapproche peu à peu les deux veines ; mais comme en même temps elle s'amincit, elle finit par se déchirer, et à partir du point où a lieu cette déchirure les deux veines deviennent tout à fait indépendantes l'une de l'autre.

» Si la force d'impulsion des deux veines ne suffit pas à déchirer la nappe, la cohésion rapproche de plus en plus les deux veines, et la nappe se ferme comme on le voit *fig.* 3. Cela peut arriver, soit parce que l'angle des deux veines est petit, soit parce que leur vitesse est faible, soit parce que, les deux axes étant peu éloignés, la plus grande partie du liquide concourt à la formation de la nappe. Les veines se rencontrent donc une seconde fois, de telle façon que leurs axes soient encore dans des plans différents, mais dans une situation relative inverse de la première. En effet, si l'on conçoit un plan parallèle aux directions primitives des deux axes et mené à égale distance de chacun d'eux, on peut décomposer la force qui tend à rapprocher les points homologues des deux veines en deux composantes égales, dont l'une est parallèle et l'autre perpendiculaire à ce plan. La dernière rapproche les deux veines de ce plan, et par conséquent les fait mouvoir dans des sens opposés. Les veines reviennent donc jusqu'au plan dont il s'agit, mais le dépassent en vertu de l'inertie, de façon que la veine qui se trouvait d'abord d'un côté du plan passe du côté opposé. Cela peut se répéter plusieurs fois, et de là les phénomènes représentés *fig.* 4.

» Si les veines ne se rencontrent que par leurs bords, la nappe liquide n'est formée que par une fraction assez petite

de la masse des veines, la plus grande partie continue son chemin et s'écarte très-peu du plan parallèle aux directions primitives des deux axes. Par la même raison, la seconde et la troisième nappe, si elles se forment, demeurent à peu près parallèles au même plan.

» Si les deux veines se pénètrent davantage l'une l'autre, la nappe change de position. En effet, les masses qui se rencontrent formeraient une nappe perpendiculaire au plan parallèle aux directions primitives des axes, si ces masses n'étaient pas liées par la cohésion aux parties des deux veines qui ne se rencontrent pas et qui tendent à continuer leur chemin. Mais il est évident que si la masse de ces deux parties est relativement peu considérable, leur influence modifiera très-peu la position de la nappe. Par conséquent, cette nappe doit former avec le plan des axes un angle d'autant plus voisin de 90 degrés que la masse des parties des veines qui ne se rencontrent pas est plus petite....

» Les mêmes phénomènes se reproduisent lorsque les deux veines se rencontrent une seconde fois. Mais comme le rapport des parties qui se rencontrent à la masse totale des veines est le même que la première fois, la seconde nappe doit faire avec la première le même angle que la première fait avec le plan primitif des axes. »

Expériences sur les veines de diamètres inégaux.

Savart a fait connaître les phénomènes qui ont lieu lorsque deux veines de diamètres inégaux se rencontrent suivant des directions exactement opposées. M. Magnus, en adaptant aux deux branches de son appareil des orifices de diamètres différents (3 et 6 millimètres), a pu examiner ce qui arrive lorsque les axes des veines forment un angle. Si cet angle n'excède pas 60 degrés et si les deux axes sont dans un même plan, il se forme une nappe liquide qui est concave du côté de la veine la plus faible et qui est située entre la bissectrice de l'angle des axes et la veine la plus forte,

fig. 6. Si les veines ne se rencontrent que par leurs bords, la veine la plus forte change à peine de direction et la nappe qui se forme est sensiblement horizontale, *fig.* 7.

M. Magnus explique ces phénomènes de la même manière que les précédents.

« Dans le cas, dit-il, où les axes des veines sont situés dans un même plan, il se formerait, si les deux veines étaient égales, une nappe liquide qui partagerait en deux également l'angle des axes. Mais comme la masse de l'une des veines est supérieure à celle de l'autre, la nappe liquide est entraînée dans la direction de la plus forte. Les parties de la veine la plus forte qui sont le plus déviées sont évidemment les parties centrales qui sont choquées directement par l'autre veine. Les bords qui n'éprouvent aucun choc doivent être moins divisés, et de là résulte la concavité qui s'observe dans les expériences.

» Lorsque la veine la plus faible ne rencontre que le bord de la veine la plus forte, les deux veines conserveraient leurs directions primitives si la nappe liquide qui les réunit ne s'y opposait. Comme par suite de la cohésion cette nappe se contracte, elle rapproche l'une de l'autre les deux veines. Mais il est clair qu'à cause de sa moindre masse, la veine la plus faible doit être plus déviée de sa direction que la veine la plus forte. De là l'apparence représentée *fig.* 7. »

Expériences sur les veines qui s'écoulent sous des pressions différentes.

M. Magnus a examiné le cas où les deux veines sortent de deux orifices égaux et se rencontrent sous un angle différent de 180 degrés. Il se forme une nappe liquide qui, comme dans le cas précédent, tourne sa concavité du côté de la veine qui a la plus grande vitesse, et qui est aussi plus rapprochée de cette veine que de l'autre.

On comprend aisément pourquoi la nappe liquide est plus rapprochée de la veine qui a la plus grande vitesse.

Pour se rendre compte de la concavité de la nappe, il faut concevoir chaque veine divisée en couches d'égale épaisseur par des plans parallèles à son axe et perpendiculaires au plan des deux axes. Les couches situées vers l'intérieur de l'angle des deux veines se rencontrent, et par conséquent produisent une nappe liquide avant toutes les couches suivantes. Or il est clair que le point de rencontre des couches suivantes n'est pas situé sur la nappe précédente, mais un peu au delà, du côté de la veine qui a la plus grande vitesse. De là une seconde nappe un peu inclinée sur la précédente. La même chose ayant lieu pour toutes les couches dont il s'agit, il en résulte en définitive une surface concave du côté de la veine qui a la plus grande vitesse.

Les phénomènes qui se présentent lorsque les veines diffèrent à la fois de diamètre et de vitesse, s'expliquent sans difficulté par les principes précédents.

Expériences sur la forme des veines produites par des orifices percés en mince paroi.

L'écoulement des liquides par des orifices en mince paroi est sujet à être troublé par diverses causes perturbatrices qu'il importe d'écarter si l'on veut arriver à la connaissance des lois des phénomènes. Telles sont l'agitation accidentelle du liquide, l'agitation qui peut résulter de l'écoulement lui-même, la présence d'obstacles au voisinage de l'orifice. Le cas idéal auquel doivent se rapporter les recherches est évidemment celui d'une masse indéfinie et immobile s'écoulant régulièrement sous une pression invariable, par un orifice pratiqué dans un fond infiniment mince, parfaitement plan et horizontal. Pour se rapprocher de ces conditions, on est dans l'usage de maintenir constant le niveau du liquide au-dessus de l'orifice ; mais cette précaution, utile lorsqu'on veut simplement mesurer les quantités de liquide qui s'écoulent dans des temps donnés, devient nuisible lorsqu'il s'agit d'étudier la configuration des veines et de pénétrer le

mécanisme de leur formation. Tous les artifices employés pour maintenir constant le niveau du liquide sont des causes d'agitation, et par conséquent des causes d'irrégularité. M. Magnus a préféré renfermer le liquide dans un réservoir d'assez grandes dimensions pour que la variation du niveau fût très-lente. L'écoulement se faisait avec une vitesse à peu près constante et avec une grande régularité. Le réservoir employé était un grand cylindre de zinc de 40 centimètres de hauteur sur 80 centimètres de diamètre, dont le fond était renforcé par une forte plaque de bois de 2 centimètres d'épaisseur, qui rendait impossible toute déformation.

M. Magnus ne tarda pas à remarquer que dans toute expérience dont la durée n'était pas très-courte il tendait à se produire un mouvement général de rotation de la masse liquide, qui détruisait la régularité de l'écoulement. Ce mouvement est dû à ce qu'il existe toujours de petites inégalités sur le fond du vase, et aux agitations accidentelles qu'on ne peut jamais entièrement éviter. Ces deux causes ne permettent pas que le mouvement de *toutes* les molécules liquides soit dirigé vers l'orifice, et cela suffit pour amener le mouvement de rotation dont il s'agit. M. Magnus est parvenu à le rendre impossible en disposant à l'intérieur du vase quatre plaques de fer-blanc, de 25 centimètres de hauteur sur 12 centimètres de largeur, posées verticalement suivant la direction de quatre rayons de la base rectangulaires entre eux; l'orifice se trouvait exactement au milieu de l'espace libre laissé entre ces plaques.

La partie centrale du fond du vase était formée par une plaque circulaire de cuivre, de 12 centimètres de diamètre et percée d'un orifice de 5 centimètres de diamètre. Sur cette plaque on fixait, à l'aide d'un peu de cire et d'huile, une plaque de fer-blanc très-mince ayant exactement le même diamètre, et percée en son centre de l'orifice qui devait servir aux expériences. Les choses étaient disposées de

façon que la face supérieure de la plaque de fer-blanc et le fond général du vase fussent exactement de niveau. L'orifice se fermait extérieurement à l'aide d'une plaque de métal, garnie de cire sur sa face supérieure.

Le vase était placé sur un support très-solide, en bois, de $1^{m},75$ de hauteur. L'eau était reçue dans un vase posé sur le sol, sans aucune communication avec les pieds du support. Afin d'éviter que le choc de l'eau ne produisît dans le vase un mouvement vibratoire susceptible de se transmettre au support par l'intermédiaire du sol, l'eau était reçue sur une planche presque verticale et n'arrivait dans le vase qu'en glissant le long de cette planche.

Orifice rectangulaire. — La veine qui s'écoule par un orifice rectangulaire allongé, offre l'apparence représentée *fig.* 8 A et 8 B. La veine se contracte rapidement au sortir de l'ouverture, et il se forme sur ses bords deux bourrelets arrondis qui se rencontrent en *f* et donnent lieu à la production d'une série de nappes alternativement perpendiculaires l'une à l'autre. Lorsque la pression à l'orifice augmente, ces nappes deviennent à la fois plus longues et plus épaisses, mais leur longueur augmente dans un plus grand rapport que leur épaisseur.

Si l'on place un obstacle le long d'un des côtés du rectangle, la veine s'écarte de la verticale et se dévie du côté de l'obstacle. Si l'on place des obstacles pareils le long des deux côtés opposés, la forme de la veine n'est pas altérée. Il en est ainsi lors même que ces obstacles sont des lames métalliques d'une assez grande hauteur. Il n'y a de sensiblement modifiée que la forme de la veine jusqu'au point où les deux bourrelets marginaux se rencontrent. Il résulte de là qu'un orifice rectangulaire percé dans une paroi épaisse ou même un ajutage rectangulaire, donne une veine qui diffère très-peu de celle d'un orifice en mince paroi.

Si l'on place un obstacle, tel qu'une petite plaque de

métal, le long de la moitié d'un des côtés de l'orifice, comme on le voit *fig.* 9, la veine s'écarte de la verticale, en se déplaçant du côté de l'obstacle, et semble résulter de l'entrelacement de deux veines qui tournent en spirale l'une autour de l'autre, *fig.* 9 A et 9 B. On obtient des apparences semblables avec des ouvertures ayant la forme représentée *fig.* 9 C. Les deux bourrelets latéraux se rencontrent sans que leurs axes soient dans le même plan, se comportent comme deux veines qui se rencontrent dans les mêmes conditions. Une ouverture ayant la forme de la *fig.* 9 D donne à très-peu près le même phénomène qu'une ouverture rectangulaire.

Même avec une ouverture rectangulaire très-régulière, la veine se contourne en spirale dès qu'une cause perturbatrice quelconque ne permet pas à l'afflux du liquide d'être parfaitement régulier. Le mouvement de rotation de la masse entière, qui se produit presque toujours lorsqu'on ne prend aucune précaution pour l'empêcher, suffit à déterminer le phénomène. Si le mouvement est très-rapide, la nappe qui réunit les deux bourrelets marginaux peut se déchirer, et les phénomènes sont exactement ceux du choc de deux veines liquides dont les axes ne coïncident pas.

Orifice en forme de croix. — Un orifice en forme de croix à branches égales donne naissance à la veine représentée *fig.* 10 A. L'eau, à sa sortie de l'orifice, forme quatre nappes rectangulaires, qui présentent chacune un fort bourrelet marginal. Les quatre bourrelets viennent se croiser au même point, et chacun d'eux, par son choc avec le bourrelet voisin, produit une nappe parallèle à la bissectrice d'un des angles de la croix. Il se forme ainsi quatre nappes parallèles aux deux bissectrices, et sur ces diverses nappes il se forme des bourrelets marginaux qui, par leur rencontre ultérieure, reproduisent les mêmes phénomènes.

La moindre inégalité de l'orifice, la présence du moindre

obstacle dans son voisinage trouble les phénomènes, et donne à la veine une forme contournée en spirale et presque toujours assez irrégulière. En disposant le long des quatre branches de la croix quatre obstacles, comme on le voit *fig.* 10 B, M. Magnus a obtenu la veine de la *fig.* 10 C. En recouvrant d'un obstacle l'un des bras de la croix, il a obtenu la veine dont les *fig.* 11 A et 11 B représentent l'aspect, suivant deux plans perpendiculaires l'un à l'autre.

Orifice de forme carrée. — La *fig.* 12 représente la veine qui sort d'un orifice de forme carrée. Le maximum de contraction de la veine a lieu en o, à une très-petite distance de l'orifice, et immédiatement au-dessous il se forme quatre nappes opq, $o'p'q'$, ..., perpendiculaires sur les milieux des côtés de l'orifice, et dont chacun présente un fort bourrelet marginal. La rencontre de ces bourrelets détermine la formation de quatre nouvelles nappes inclinées de 45 degrés sur les précédentes, et ces alternatives peuvent se répéter jusqu'à neuf fois.

Nous croyons devoir encore traduire textuellement, sauf quelques abréviations, l'explication que M. Magnus donne de ces phénomènes :

« Les diverses molécules du liquide, dit ce physicien, arrivent par des chemins très-différents à l'orifice d'écoulement. Le mouvement de chaque molécule, et en particulier de celles qui se trouvent au bord de l'orifice, peut être décomposé en une partie verticale et une partie horizontale, et celle-ci peut elle-même se décomposer en une partie normale au périmètre de l'orifice et une partie tangentielle.

» Il est impossible de déterminer les rapports de ces diverses composantes pendant le mouvement d'une molécule, et plus encore de déterminer leurs rapports pour les diverses molécules qui se trouvent en même temps au bord de l'orifice, où elles sont arrivées par des chemins très-différents. Mais on peut dire qu'avant que l'écoulement ait commencé, toutes

les molécules du fond éprouvent la même pression. Par conséquent, au moment où l'on ouvre l'orifice, ces molécules passent sur les bords avec la même vitesse, puisqu'on suppose qu'elles ne sont animées d'aucun mouvement antérieur. Elles commencent donc à se mouvoir avec la même vitesse et normalement aux bords de l'orifice. Mais dès qu'elles ont dépassé ces bords, un mouvement vertical se combine avec ce mouvement horizontal, et le mouvement résultant change continuellement de direction, tant par suite de la pesanteur que par suite de la pression, de la cohésion et de la résistance que le liquide de l'intérieur de la veine oppose au liquide de l'extérieur. Ce sont ces deux dernières influences, la cohésion et la résistance, qui déterminent principalement les formes si remarquables des veines, car elles agissent différemment sur les différentes molécules.

» Si l'on considère d'abord la résistance de l'intérieur de la veine au mouvement d'une molécule qui passe pardessus les bords, il est clair que si l'ouverture était circulaire, la même résistance serait opposée à toutes les molécules, mais que s'il en est autrement, la résistance est plus petite aux points où le rayon de courbure de l'orifice est dirigé vers l'intérieur, ou *positif*, qu'aux points où il est dirigé vers l'extérieur, ou *négatif*, et qu'elle est d'autant plus grande que ce rayon de courbure est plus petit. En effet, c'est au point du périmètre où le rayon de courbure est positif et le plus petit possible que les molécules du liquide peuvent être le plus aisément refoulées de côté, car elles sont environnées d'un moindre nombre des molécules qui leur résistent par leur inertie. Elles résistent donc moins à l'action d'une force extérieure que les molécules des autres points du périmètre. C'est pourquoi, dans le cas d'une ouverture de forme carrée, les molécules qui passent par les sommets des angles éprouvent une moindre résistance dans le sens horizontal que les molécules qui passent par le

milieu des côtés. En conséquence, les molécules qui viennent des sommets de l'ouverture prennent un mouvement plus voisin de la direction horizontale, et arrivent avec une moindre inclinaison dans les sections inférieures de la veine; elles exercent donc une plus forte pression contre le liquide qui se trouve dans ces sections.

» La cohésion du liquide ne permet pas non plus, dans le cas d'une ouverture non circulaire, que le mouvement des diverses parties du liquide se modifie de la même manière. En effet, par suite de leur attraction mutuelle, les molécules qui se trouvent dans une section horizontale de la veine ne peuvent être en équilibre que si la section est circulaire. Il résulte de là dans les veines à section non circulaire un mouvement des molécules qui tend à rapprocher la section de la forme circulaire, et ce mouvement n'est pas le même pour toutes les molécules d'un même périmètre. Les molécules qui se trouvent sur un point saillant du périmètre sont attirées vers l'intérieur avec la plus grande force possible. Ces molécules trouvent donc dans les effets de la cohésion une moindre résistance dans le sens horizontal, et par suite de cette nouvelle raison la direction de leur mouvement tend à se rapprocher de plus en plus de l'horizontale.

» Les molécules qui viennent des parties saillantes de l'orifice exercent donc sur l'intérieur de la veine une pression plus forte que les autres. Il en peut résulter une dépression de la surface de la veine, qui est surtout sensible lorsqu'on fait usage d'une ouverture ayant la forme représentée *fig.* 13. La *fig.* 13 A représente la forme correspondante de la veine; on y peut remarquer la dépression *gk* produite par les molécules qui viennent de *d* dans une direction presque horizontale *dg*.

» On observe des apparences semblables dans le cas d'une ouverture angulaire quelconque et en particulier dans le cas d'une ouverture carrée. Les masses d'eau qui

viennent des angles de l'ouverture exercent sur l'intérieur de la veine une pression plus forte que les molécules qui viennent des côtés. Elles se comportent donc comme quatre veines opposées, et donnent naissance, par leur rencontre, au premier système de nappes liquides. Tout se passe ensuite comme dans le cas d'une ouverture en forme de croix.

» L'action particulière qu'exercent les parties du liquide qui s'écoulent par les angles de l'ouverture tient surtout à ce que ces parties éprouvent une moindre résistance que les autres dans le sens horizontal. Ce qui le prouve, c'est que cette action particulière disparaît lorsqu'on supprime le mouvement horizontal du liquide pour ne laisser subsister que le mouvement vertical. Si à une ouverture en mince paroi on substitue une ouverture percée dans une paroi épaisse, les molécules en sortant de l'ouverture n'ont qu'une vitesse verticale, et les changements de forme de la veine ne peuvent plus résulter d'une inégalité de résistance dans le sens horizontal, mais simplement de la cohésion. Ces modifications sont assez faibles.

» Si l'on fait écouler l'eau par un ajutage de 28 millimètres de longueur et de section carrée, en ayant soin que l'eau remplisse et mouille exactement ce vase, la veine prend immédiatement la forme circulaire au sortir de l'ajutage, et ne présente aucune des particularités remarquables qui se montrent lorsque la veine sort d'un orifice en mince paroi.

» Il arrive quelque chose de semblable lorsqu'on emploie un ajutage dont la section a la forme de la *fig.* 13. La veine s'arrondit très-vite, mais sans prendre une forme exactement circulaire. La veine s'élargit au voisinage de l'ouverture par suite de la cohésion, puis se contracte, s'élargit de nouveau, et ainsi de suite.

» Ces considérations font très-bien comprendre la différence des orifices en mince paroi et des ajutages. Dans le

cas d'un ajutage ou d'une paroi épaisse, les molécules prennent toutes des mouvements parallèles, et l'influence de la cohésion détermine seule les changements de forme de la veine. Au contraire, dans le cas d'un orifice en mince paroi, le mouvement des molécules est plus ou moins horizontal, non-seulement à l'intérieur du vase, mais encore lorsqu'elles passent par-dessus les bords de l'orifice. La résistance qu'éprouvent les diverses parties de la veine produit alors les changements de forme les plus curieux.

» Les mêmes considérations expliquent la forme de la partie supérieure de la veine qui sort d'un orifice quadrangulaire. Dans la section immédiatement consécutive à l'orifice, les molécules liquides qui s'écoulent par les angles exercent sur l'intérieur de la veine une pression plus grande que celles qui s'écoulent par les côtés. Il en résulte que les angles de la veine s'émoussent, comme cela est indiqué sur la section α. Les portions émoussées continuent à exercer une pression plus grande que les côtés du carré, et par conséquent à mesure que la veine descend, les côtés du carré vont en diminuant et les parties émoussées en s'agrandissant. De là la formation des faces triangulaires telles que *abo*, *fig.* 12, qui tantôt sont verticales, tantôt font légèrement saillie par la partie inférieure. Une section faite par le point *o* est à peu près exactement carrée; mais les sommets du carré répondent aux côtés de l'orifice. Ce phénomène avait souvent été remarqué, mais était demeuré sans explication. La pression des surfaces curvilignes aoo'', boo' vers l'intérieur de la masse donne finalement lieu à la formation de quatre nappes verticales opq, $o'p'q'$,.... Et plus bas tout se passe comme dans le cas d'un orifice en forme de croix.

» Si l'on considère le mouvement d'une molécule déterminée, il résulte des explications précédentes que ce mouvement ne s'effectue généralement pas dans un plan

vertical. Cela est évident pour la partie de la veine où se trouvent les nappes *opq*, *o'p'q'*....; mais il en est encore de même dans la partie supérieure *abo'o'o''* : les molécules qui ont passé par-dessus les milieux des côtés de l'orifice sont les seules qui dans cette partie de la veine se meuvent dans un plan vertical ; car la pression des parties de la veine qui viennent des angles de l'orifice tend à refouler vers les côtés toutes les molécules sur lesquelles elle s'exerce. Ce mouvement latéral se constate très-nettement dans les surfaces telles que *aoo''z* ; on y voit les molécules marcher de *a* vers *o* et *z*. De même, sur les surfaces telles que *abo* les molécules vont en convergeant vers le point *o*. Ces mouvements de convergence et de divergence avaient déjà été observés par MM. Poncelet et Lesbros, mais ils n'avaient pas encore été expliqués. Les considérations précédentes en donnent l'explication la plus satisfaisante et trouvent même, en quelque sorte, leur démonstration directe dans l'observation de ces mouvements.

» La forme des veines produites par des orifices polygonaux réguliers quelconques s'explique comme celle des veines produites par des orifices carrés. La *fig.* 14 représente la veine d'un orifice triangulaire équilatéral. On y voit des systèmes alternatifs de trois nappes, et les nappes du premier système *opq*, *o'p'q'* sont respectivement perpendiculaires aux trois côtés de l'orifice. La disposition de la partie de la veine qui est entre l'orifice et le premier système de nappes s'explique comme dans le cas d'un orifice carré.

» Avec un orifice pentagonal ou hexagonal, les nappes verticales sont encore très-distinctes. On en voit ordinairement trois systèmes successifs et souvent davantage, et celles de chaque système partagent en deux également les angles des nappes du système supérieur. Mais à mesure que le nombre des côtés de l'ouverture augmente, les nappes de-

viennent de moins en moins distinctes, et les systèmes successifs de nappes se transforment en de simples renflements d'une veine à section circulaire. »

Orifice circulaire. — D'après ce qui vient d'être dit sur les orifices polygonaux et d'après les publications de Savart, on pourrait croire que les veines émises par des orifices circulaires présentent des renflements ; mais cette conclusion serait entièrement erronée. Lorsque l'orifice est parfaitement circulaire, qu'aucun obstacle ne s'oppose au mouvement du liquide et qu'aucun mouvement perturbateur n'existe, la veine est parfaitement régulière et dépourvue de tout renflement jusqu'au point où elle cesse d'être continue. Avec un orifice de 12 millimètres de diamètre et une pression de 25 centimètres d'eau, M. Magnus a obtenu une veine continue de $2^{m},50$ de longueur, qui offrait l'apparence d'une colonne de verre absolument transparente et immobile.

L'absence de tout renflement dans le cas d'un orifice circulaire est d'ailleurs évidente à priori. La résistance du liquide et l'effet de la cohésion étant les mêmes de tous les côtés, il n'y a aucune raison pour qu'une partie de la veine devienne plus saillante que les parties voisines. Mais si le bord de l'ouverture n'est pas parfaitement lisse, si l'ouverture est percée près d'une paroi verticale, ou si, étant percée dans une paroi verticale, elle a un diamètre assez grand pour que la pression ne soit pas la même en tous ses points, le mouvement des diverses parties de la veine cesse d'être le même et il se forme des renflements dès le voisinage de l'orifice. Ces renflements ne doivent pas être confondus avec ceux que Savart a observés et qui n'existent que lorsque la veine est discontinue ; ils se forment très-près de l'orifice et ne sont jamais annulaires, ils occupent seulement un côté de la circonférence de la veine.

Si l'on enlève l'appareil destiné à prévenir le mouvement de rotation du liquide à l'intérieur du vase, ce mouvement

ne tarde pas à s'établir, et la veine se contourne légèrement en hélice vers son extrémité inférieure. Cette transformation devient de plus en plus sensible, et la veine tout entière se contourne en hélice, de manière à présenter un aspect peu différent de celui d'une veine émise par un orifice rectangulaire. Le mouvement de rotation peut devenir assez fort pour déterminer la séparation de la veine en deux autres. Ces divers phénomènes s'expliquent sans difficulté par les considérations précédentes.

Lorsque la veine est parfaitement régulière, il n'y a pas à proprement parler de maximum de contraction. Le diamètre de la veine va toujours en diminuant, jusqu'au point où elle cesse d'être continue. C'est ce que Savart a reconnu et ce qui se conçoit aisément. Le mouvement horizontal dont les molécules de l'eau sont animées au sortir de l'orifice détermine cette contraction, et lorsque le mouvement horizontal a à peu près entièrement disparu, le diamètre continue à diminuer par suite de l'accélération continuelle du mouvement de l'eau. Seulement cette seconde diminution de diamètre est beaucoup moins rapide que la première, de façon que la veine semble formée d'une partie où le diamètre est décroissant et d'une partie où le diamètre est à peu près constant. De là l'idée inexacte d'un maximum de contraction qui, depuis Newton, se trouve dans presque tous les traités d'hydraulique. En réalité, la partie conique et la partie sensiblement cylindrique se confondent l'une dans l'autre, et il n'est pas possible de dire à quelle hauteur l'une commence et l'autre finit.

A une certaine distance de l'orifice, la veine finit toujours par devenir discontinue. Il suffit que la différence de vitesse de deux sections consécutives soit assez grande pour surmonter la cohésion qui réunit ces deux sections l'une à l'autre. Mais si un mouvement vibratoire est communiqué à l'eau du vase et par conséquent à la veine, la division de la veine a lieu beaucoup plus tôt. Le mouvement vibra-

toire, en effet, accélère à un instant donné la chute de certaines molécules et retarde la chute de certaines autres. De là la séparation de la veine en masses discontinues, et c'est alors que l'on voit naître les renflements étudiés par Savart. Si la veine tombe directement sur le plancher du laboratoire, il se produit un bruit qui suffit pour déterminer la formation des renflements. L'effet est encore plus marqué si la veine tombe dans un vase de tôle qui se met à vibrer sous l'influence du choc, et surtout si ce vase métallique est soutenu par le support sur lequel repose le réservoir d'où le liquide s'écoule. Le mouvement hélicoïdal de la veine, dont il a été question plus haut, peut aussi déterminer la discontinuité de la veine et la formation des renflements.

Sur la pénétration des bulles d'air dans les liquides.

M. Magnus revient, à la fin de son Mémoire, sur la pénétration des bulles d'air dans les liquides, qu'il avait déjà étudiée dans ses premières recherches sur le mouvement des liquides.

Si un corps solide tombe dans un liquide avec une certaine vitesse, il se produit toujours une dépression de la surface dont le diamètre excède le volume du corps. Si la vitesse du corps est suffisante, la dépression se ferme par en haut avant que l'impulsion du corps ait cessé de déprimer le liquide au-dessous de lui, et il se forme ainsi une bulle d'air. La même chose arrive si au corps solide on substitue une goutte de liquide tombant dans une masse de même nature. Mais ces bulles ne sont entraînées par les gouttes d'eau que jusqu'à une très-petite profondeur et remontent très-promptement à la surface. Si les gouttes d'eau se succèdent très-rapidement de manière à former une veine presque continue, chaque goutte d'eau venant ajouter son impulsion à celle de la précédente, les bulles descendent jusqu'à une assez grande profondeur.

Lors même qu'une veine parfaitement continue tombe dans un liquide, elle entraîne avec elle des bulles de gaz. Le mécanisme de leur formation a été expliqué dans le premier Mémoire de M. Magnus, mais sans tenir compte d'une cause secondaire qui n'agit pas dans les premiers instants de la chute. Au bout de quelque temps, le liquide dans lequel tombe la veine prend un mouvement de rotation qui a pour cause la rotation qui finit toujours par se développer dans la veine elle-même. Il se forme alors autour de la veine une dépression spirale, à la faveur de laquelle on voit pénétrer une infinité de petites bulles gazeuses.

Enfin il arrive souvent que dans le vase d'où s'écoule la veine liquide, le mouvement de rotation, qui finit toujours par s'établir lorsque aucun obstacle ne lui est opposé, détermine une dépression centrale qui peut pénétrer jusque dans la veine elle-même et y introduire de l'air. Cet air entraîné par la veine peut ensuite pénétrer dans une masse liquide que cette veine rencontre. Il est probable que cette cause agit dans la trompe et concourt, avec la cause signalée par M. Magnus dans son premier Mémoire, au développement des propriétés de ce remarquable instrument hydraulique.

Recherches sur les densités, les dilatations et les points d'ébullition de quelques liquides; par M. Hermann Kopp (1).

Nous nous contenterons de rapporter les résultats numériques des nombreuses expériences décrites par M. Kopp dans son Mémoire; les dilatations ont été mesurées par le procédé du thermomètre, en tenant compte de la dilatation de l'enveloppe mesurée directement; les densités ont été déterminées à l'aide de flacons semblables à ceux que

(1) *Annalen der Chimie und Pharmacie*, t. XCIV, pag. 257, et t. XCV, pag. 307; juin et septembre 1855.

M. Regnault a mis en usage; les points d'ébullition ont été déterminés en tenant compte de la correction, souvent négligée, qui provient de ce que la tige du thermomètre n'est pas à la température du réservoir.

Dans la Table suivante, D représente la densité à 0 degré, V le volume à diverses températures, et T la température d'ébullition sous la pression normale de 760 millimètres.

Esprit-de-bois.

$D = 0{,}8142$;

$V = 1 + 0{,}0011342\,t + 0{,}0000013635\,t^2 + 0{,}00000000874\,1\,t^3$;

$T = 60^\circ$ (1).

Alcool amylique.

$D = 0{,}8248$;

$V = 1 + 0{,}0009724\,t - 0{,}00000085651\,t^2 + 0{,}0000000020218\,t^3$;

$T = 132^\circ$.

Valéraldéhyde.

$D = 0{,}8224$;

$V = 1 + 0{,}0011963\,t + 0{,}00000297\,50\,t^2 - 0{,}000000004\,1807\,t^3$;

$T = 93^\circ{,}5$.

Acide acétique anhydre.

$D = 1{,}0969$;

$V = 1 + 0{,}00105037\,t + 0{,}00000183\,89\,t^2 + 0{,}000000000791\,65\,t^3$;

$T = 138^\circ$.

Acétate d'oxyde d'amyle.

$D = 0{,}8837$;

$V = 1 + 0{,}0011501\,t - 0{,}00000009046\,t^2 + 0{,}000000013015\,t^3$;

$T = 138^\circ{,}5$.

---

(1) Ce point d'ébullition a été déterminé par M. Delffs dans un travail spécial; la plupart des chimistes, et M. Kopp lui-même, ont trouvé pour l'esprit-de-bois une température d'ébullition comprise entre 65 et 66 degrés. Néanmoins M. Kopp adopte le nombre de M. Delffs, comme s'accordant mieux avec les relations qui lient le point d'ébullition et la composition chimique, et il explique le résultat de ses propres expériences par l'adhésion de l'esprit-de-bois pour le vase où il entre en ébullition.

Valérianate d'oxyde d'amyle.

$D = 0{,}8793$;

$V = 1 + 0{,}0010317\,t + 0{,}0000000083254\,t^2 + 0{,}0000000007689 8\,t^3$;

$T = 189°{,}4$.

Ether oxalique.

$D = 1{,}1016$;

$V = 1 + 0{,}0010688\,t + 0{,}0000008417\,t^2 + 0{,}0000000047255\,t^3$;

$T = 186°$.

Salicylate d'oxyde de méthyle.

$D = 1{,}1969$;

$V = 1 + 0{,}0008436\,t + 0{,}0000004 0082\,t^2 + 0{,}0000000025505\,t^3$;

$T = 223°{,}7$.

Acide benzoïque.

$D = 1{,}0838$ à la température de fusion;

$V = 1 + 0{,}0008097\,\delta + 0{,}0000012459\,\delta^2$ (1);

$T = 249°{,}9$ (2).

Benzoate d'oxyde de méthyle.

$D = 1{,}1026$;

$V = 1 + 0{,}0008939\,t + 0{,}0000008529\,t^2 + 0{,}0000000025936\,t^3$;

$T = 199°{,}7$.

Ether benzoïque.

$D = 1{,}0657$;

$V = 1 + 0{,}0009 3094\,t - 0{,}0000000 63429\,t^2 + 0{,}0000000049928\,t^3$.

$T = 213°{,}4$.

---

(1) Cette formule se rapporte à l'acide benzoïque fondu; δ y désigne l'excès de la température sur la température de fusion 121°,4; le volume à la température de fusion est pris par unité.

(2) M. Kopp regarde ce nombre comme un peu trop faible. Les vapeurs d'acide benzoïque se condensaient dans le col du ballon qui servait aux expériences.

Benzoate d'oxyde d'amyle.

$$D = 1{,}0039;$$
$$V = 1 + 0{,}00082465\,t + 0{,}0000007\,3035\,t^2 + 0{,}000000001\,2833\,t^3;$$
$$T = 261°{,}2.$$

Alcool benzoïque.

$$D = 1{,}0628;$$
$$V = 1 + 0{,}0007873\,t + 0{,}0000005\,1299\,t^2 + 0{,}000000002\,7250\,t^3;$$
$$T = 206°{,}8.$$

Essence d'amandes amères.

$$D = 1{,}0636;$$
$$V = 1 + 0{,}0009402\,t - 0{,}0000008\,2405\,t^2 + 0{,}000000008\,060\,t^3;$$
$$T = 179°{,}4.$$

Cuminol.

$$D = 0{,}9832;$$
$$V = 1 + 0{,}00084\,15\,t + 0{,}0000002\,2220\,t^2 + 0{,}000000003\,4843\,t^3;$$
$$T = 237°.$$

Cymène.

$$D = 0{,}8778;$$
$$V = 1 + 0{,}0009406\,t + 0{,}0000003\,8085\,t^2 + 0{,}000000004\,8667\,t^3;$$
$$T = 178°{,}1.$$

Acide propionique.

$$D = 1{,}0161;$$
$$V = 1 + 0{,}001003\,t + 0{,}0000002\,1816\,t^2 + 0{,}000000006\,9796\,t^3;$$
$$T = 141°{,}8.$$

Acide valérianique.

$$D = 0{,}9555;$$
$$V = 1 + 0{,}001\,0476\,t - 0{,}0000002\,4001\,t^2 + 0{,}000000008\,2466\,t^3;$$
$$T = 176°{,}3.$$

Phénol.

$D = 1{,}0597$ à $32°{,}9$ (1);

$V = 1 + 0{,}0006744\,t + 0{,}0000017210\,t^2 - 0{,}000000000504\,08\,t^3$;

$T = 188°{,}1$ à $188°{,}6$.

Butyrate d'oxyde de méthyle (2).

$D = 0{,}9091$;

$T = 98°{,}6$.

Propionate d'oxyde d'éthyle.

$D = 0{,}9231$;

$V = 1 + 0{,}001286o\,t + 0{,}000000518\,36\,t^2 + 0{,}000000017305\,t^3$;

$T = 98°$ à $98°{,}2$.

Ether cinnamique.

$D = 1{,}0656$;

$V = 1 + 0{,}0008109\,t + 0{,}000000640\,16\,t^2 + 0{,}000000001437\,6\,t^3$;

$T = 266°{,}6$.

Oxalate d'oxyde de méthyle.

$D = 1{,}1566$ à $5o°$ (3);

$V = 1 + 0{,}001079\,(t - 5o°) + 0{,}0000015554\,(t - 5o)^2$ (4).

Ether carbonique.

$D = 0{,}9998$;

$V = 1 + 0{,}0011711\,t + 0{,}000000525\,96\,t^2 + 0{,}000000009852\,1\,t^3$;

$T = 126°{,}2$.

Ether succinique.

$D = 1{,}0718$;

$V = 1 + 0{,}0010088\,t + 0{,}000000332\,82\,t^2 + 0{,}000000005170\,1\,t^3$

$T = 217°{,}7$.

---

(1) On sait que le phénol est solide à la température de o degré.

(2) La dilatation et la densité de ce corps avaient été déterminées par M. Kopp dans des recherches antérieures. M. Kopp n'a répété la mesure de la densité qu'à cause de la contradiction qui existait entre son ancienne détermination, 0,921, et celle de M. Pierre, 1,0293.

(3) L'oxalate de méthyle est solide jusqu'à 5o degrés.

(4) Dans cette formule le volume à 5o degrés est pris pour unité.

Naphtaline.

$D = 0{,}9778$ à 79°,2 (1);

$V = 1 + 0{,}000747\,(t - 79°{,}2) + 0{,}0000018095\,(t - 79°{,}2)^2$ (2);

T = 216°,8 à 217°2.

Butyle.

$D = 0{,}7135$;

$V = 1 + 0{,}0012125\,t + 0{,}00000027930\,t^2 + 0{,}000000001629\,t^3$;

T = 109°.

Chlorure d'amyle.

D = 0,8859;

T = 101°,1 à 101°,6.

Chlorure de butylène $C^8H^8Cl^2$.

$D = 1{,}0953$;

$V = 1 + 0{,}0009294\,t + 0{,}0000031403\,t^2 - 0{,}000000004\,9210\,t^3$;

T = 122°,8.

Chlorure d'acétyle.

$D = 1{,}1305$;

$V = 1 + 0{,}0013154\,t + 0{,}00000337\,06\,t^2$;

T = 55° à 56°.

Chlorure de benzoyle.

$D = 1{,}2324$;

$V = 1 + 0{,}0008589\,3\,t + 0{,}0000044219\,t^2 + 0{,}000000002\,7139\,t^3$;

T = 198°,4 à 198°,7.

Chloral.

$D = 1{,}5183$;

$V = 1 + 0{,}0009545\,t - 0{,}0000022139\,t^2 + 0{,}000000056392\,t^3$;

T = 99°,6.

Iodure d'amyle.

$D = 1{,}4676$;

$V = 1 + 0{,}0009650\,t + 0{,}0000012314\,t^2 + 0{,}000000002\,4111\,t^3$;

T = 147°,9 à 148°,4.

---

(1) 79°,2 est le point de fusion de la naphtaline.

(2) Le volume à 79°,2 est pris pour unité dans cette formule.

Mercaptan amylique.

$$D = 0{,}8548;$$
$$V = 1 + 0{,}0010325\,t + 0{,}00000172\,59\,t^2 + 0{,}000000001\,5318\,t^3;$$
$$T = 120°{,}1.$$

Protochlorure d'antimoine.

$$D = 2{,}675 \text{ à } 73°{,}2 \text{ (1)};$$
$$V = 1 + 0{,}0008054\,(t - 73°{,}2) + 0{,}000001033\,(t - 73{,}2)^2 \text{(2)};$$
$$T = 224°{,}7 \text{ à } 225°{,}3.$$

Protobromure d'antimoine.

$$D = 3{,}641 \text{ à } 90° \text{ (3)};$$
$$V = 1 + 0{,}000576\,(t - 90°) + 0{,}000001\,3465\,(t - 90°)^2 \text{ (4)};$$
$$T = 275°{,}4.$$

Protochlorure de soufre.

$$D = 1{,}7055;$$
$$V = 1 + 0{,}0009591\,t - 0{,}000000038185\,t^2 + 0{,}000000007\,3186\,t^3.$$

Recherches absorptiométriques ; par M. Carius (5).

M. Carius a appliqué la méthode de M. Bunsen (6) à la détermination des coefficients d'absorption d'un certain nombre de gaz dans l'alcool absolu. Ses procédés d'expérience n'ont rien offert de particulier ; il a adopté pour les tensions de la vapeur d'alcool les nombres publiés par M. Munck dans la deuxième édition du *Dictionnaire de Physique* de Gehler. Il a reconnu que la loi d'absorption était la même que dans l'eau, et que le coefficient d'absorption était variable avec la température entre o degré et 25 de-

(1) 73°,2 est la température de fusion du protochlorure d'antimoine.
(2) Le volume à 73°,2 est pris pour unité.
(3) 90 degrés est la température de fusion du protobromure d'antimoine.
(4) Le volume à 90 degrés est pris pour unité.
(5) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCIV, page 129; mai 1855.
(6) Décrite dans ces *Annales*, 3e série, t. XLIII, page 496.

grés. La valeur de ce coefficient et la loi de ses variations est représentée pour les divers gaz par les formules suivantes :

Hydrogène. ..... $c = 0{,}06925 - 0{,}0001487\,t + 0{,}0000010\,t^2$;

Gaz des marais..... $c = 0{,}522586 - 0{,}002865\,t + 0{,}0000142\,t^2$;

Gaz oléfiant..... $c = 3{,}594984 - 0{,}0577162\,t + 0{,}0006812\,t^2$;

Oxygène..... $c = 0{,}28397$ à toute température.

Oxyde de carbone... $c = 0{,}20443$ à toute température.

Acide carbonique.... $c = 4{,}32955 - 0{,}093950\,t + 0{,}0012400\,t^2$;

Azote..... $c = 0{,}126338 - 0{,}0004180\,t + 0{,}0000060\,t^2$;

Protoxyde d'azote... $c = 4{,}17805 - 0{,}0698160\,t + 0{,}0006090\,t^2$;

Bioxyde d'azote..... $c = 0{,}31606 - 0{,}0034870\,t + 0{,}0000490\,t^2$;

Hydrogène sulfuré (1) $c = 17{,}891 - 0{,}655980\,t + 0{,}0066100\,t^2$;

Acide sulfureux (2).. $c = 327{,}798 - 16{,}843700\,t + 0{,}8066000\,t^2$.

Ces expériences permettent d'employer l'alcool à l'analyse absorptiométrique des mélanges gazeux.

---

(1) Le coefficient d'absorption de l'hydrogène sulfuré a été obtenu en saturant de gaz un volume donné d'alcool et dosant le gaz dissous par les procédés chimiques.

(2) Même observation que pour l'hydrogène sulfuré. La dissolution de l'acide sulfureux dans l'alcool est accompagnée d'un accroissement de volume considérable.

TABLE DES MATIÈRES.

Tome XLVII. (3e Série.)

Pages.

Recherches sur les fluorures; par M. E. Fremy..... 5

Note sur l'examen des farines et des pains; par M. Rivot.. 50

Des modifications du soufre sous l'influence de la chaleur et des dissolvants; par M. Ch. Sainte-Claire Deville..... 94

Observations météorologiques du mois de janvier 1856.... 127

Observations météorologiques du mois de février 1856.... 128

Recherches sur les phénomènes physiques et chimiques de la contraction musculaire; par M. Ch. Matteucci..... 129

De l'iodure de plomb photographique; par M. Roussieu... 154

Sur le bromure de titanium; par M. H-W. Hofmann. (Lettre à M. *Dumas*.)..... 164

Remarques sur la Note de M. *Hofmann*; par M. Hermann Kopp..... 166

Note sur la forme cristalline du silicium; par M. de Senarmont..... 169

Extrait d'un Mémoire sur les corps dont la décomposition s'opère sous l'influence de la force qui a été appelée *force catalytique*; par MM. Thenard, père et fils..... 173

De la substitution du sulfate de magnésie naturel à l'acide sulfurique dans la fabrication du sulfate de soude et de l'acide chlorhydrique; par M. de Luna..... 176

Observations météorologiques du mois de mars 1856..... 208

Recherches expérimentales sur la peinture à l'huile; par M. E. Chevreul..... 209

Sur les combinaisons neutres des matières sucrées avec les acides; par M. Marcellin Berthelot..... 297

Mannite..... 297

Première partie. — Mannite..... 301

Pages.

Mannitane 306
Mannide 312

Seconde partie. — Combinaisons de la mannite avec les acides 314

Mannite acétique 315
Mannite monobutyrique 319
Mannite dibutyrique 321
Mannite palmitique 323
Mannite distéarique 324
Mannite tristéarique 326
Mannite oléique 326
Mannite monobenzoïque 327
Mannite tribenzoïque 329
Acide mannitartrique 330
Action de l'acide oxalique sur la mannite 334
Mannite chlorhydrique 334
Acides mannisulfuriques 335
Acide manniphosphorique 338
Mannites nitriques 339
Éthylmannite 341
Résumé et conclusions. — Sur la formation des combinaisons de la mannite avec les acides 342
Sur la décomposition des combinaisons de la mannite avec les acides 344
Sur les analogies des composés mannitiques avec les corps gras neutres 346
Sur la constitution des combinaisons mannitiques 347
Liste comparée des combinaisons mannitiques et des corps gras neutres artificiels 352

Sur les arachines; par M. Marcellin Berthelot 355

Sur la solubilité des gaz dans les dissolutions salines, pour servir à la théorie de la respiration; par M. Fernet 360

Sur l'assainissement des villes; par M. Hervé Mangon 368

Sur la saponification des corps gras par les oxydes anhydres; par M. J. Pelouze 371

Mémoires sur la chimie publiés à l'étranger.

Extraits par M. WURTZ.

Pages.

Sur l'action de l'acide nitrique sur la salicine; par M. R. Piria 114
Sur le silicium; par M. F. Wohler 116
Sur l'acide salicylurique; par M. Bertagnini 178
Sur deux combinaisons doubles du cyanogène avec le cuivre et l'ammoniaque; par M. L. Kilkenkamp 181
Sur la constitution et les propriétés de l'ozone; par M. Th. Andrews 181
Recherche de l'iode dans les eaux minérales; par M. J. Liebig 193
Sur le soufre noir et sur le soufre rouge; par M. G. Magnus. 194
Sur l'alcool anisique; par MM. Cannizaro et Bertagnini.. 285
Sur le phosphate de soude et de lithine, et sur le dosage de la lithine; par M. Mayer 288
Sur le dosage du chlore par la méthode des volumes; par M. Mohr 376
Sur la constitution de l'acide citrique; par M. L. Pebal.... 377
Sur les combinaisons de l'acide arachique; par MM. Scheven et Gössmann 382
Recherches sur les baumes; par M. Scharling 385

Mémoires sur la Physique publiés à l'étranger.

Extraits par M. VERDET.

Sur la décomposition électrochimique de l'eau servant de conducteur dans les phénomènes d'induction électrostatique; par M. L. Soret 119
Mémoire sur la propagation de l'électricité dans les plaques métalliques; par M. G. Quincke 203
Note sur la diathermanéité du verre à diverses températures; par M. Wilhelmy 206
Mémoire sur les changements de volume qui accompagnent l'élévation de température et la fusion; par M. Hermann Kopp 291

Pages.

Recherches hydrauliques; par M. MAGNUS..... 390

Recherches sur les densités, les dilatations et les points d'ébullition de quelques liquides; par M. HERMANN KOPP... 412

Recherches absorptiométrique; par M. CARIUS..... 418

Observations météorologiques du mois d'avril 1856..... 420

Table des matières du tome XLVII..... 421

PLANCHES.

Pl. I. — Sur la constitution et les propriétés de l'ozone. — Mémoire sur la propagation de l'électricité dans les plaques métalliques.

Pl. II. — Recherches hydrauliques.

ERRATA.

Les noms de MM. *Boland* et *Donny* ont été par erreur imprimés *Roland* et *Denny* dans le Mémoire de M. Rivot sur l'examen des farines et des pains (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XLVII, p. 18). Le lecteur est prié de rectifier cette faute typographique.

Dans la Note de M. Stromeyer sur le nitrite de cobalt et de potasse (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVI, page 232), il s'est glissé une faute qu'il importe de rectifier.

M. Saint-Èvre attribue à ce sel la composition $Az^2O^{10}KCo$ d'après laquelle il serait un hyponitrate double de potasse et de cobalt

$$AzO^4, KO + AzO^4, CoO.$$

Ces formules doivent être substituées à celles qui sont indiquées dans la Note précitée.

FIN DE LA TABLE DU TOME QUARANTE-SEPTIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.

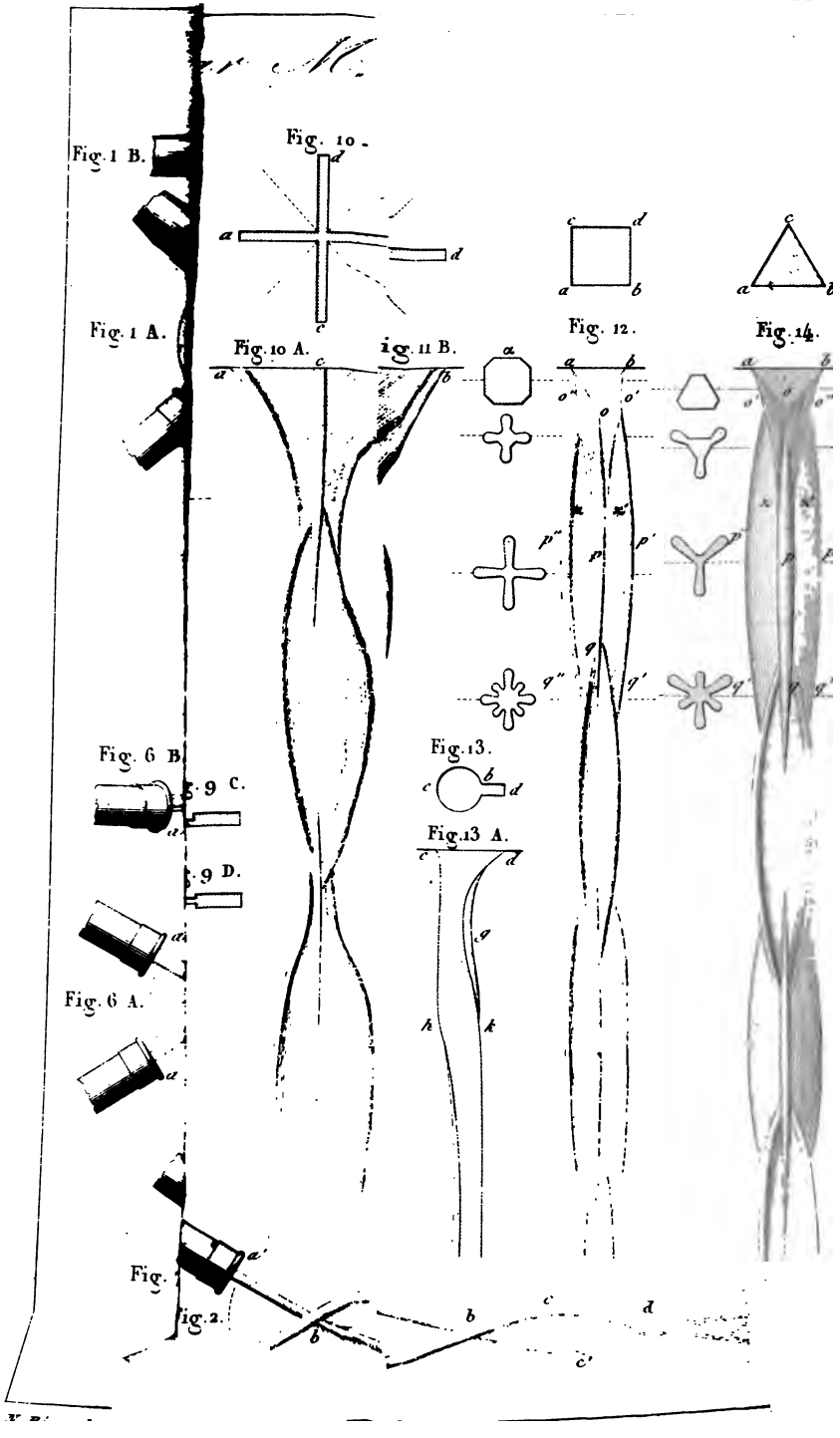


Fig. 1 B.
Fig. 1 A.
Fig. 10.
Fig. 10 A.
Fig. 11 B.
Fig. 12.
Fig. 14.
Fig. 6 B
Fig. 9 C.
Fig. 9 D.
Fig. 6 A.
Fig. 13.
Fig. 13 A.
Fig.
Fig. 2.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L

MAY 6 1939